

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-19737

(P 2 0 0 0 - 1 9 7 3 7 A)

(43) 公開日 平成12年1月21日(2000.1.21)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039	601	G03F 7/039	601 2H025
C08L101/00		C08L101/00	4J002
C09D201/00		C09D201/00	4J038
H01L 21/027		H01L 21/30	502 R

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全102頁)

(21) 出願番号	特願平10-187597	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成10年7月2日(1998.7.2)	(72) 発明者	佐藤 健一郎 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		(74) 代理人	100073874 弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物

## (57) 【要約】

【課題】 250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度、解像度及びレジストパターンを与え、かつこの組成物を有機溶媒に溶解後の塗液の保存安定性が優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、(B) 分子鎖の少なくとも一方の末端に、特定の構造式で表される基を有する、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性が増大する樹脂とを含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、(B) 分子鎖の少なくとも一方の末端に下記構造式(1)で表される基を有する、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性が増大する樹脂とを含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトリソレジスト組成物。

—X—R (1)

(式中、Xは—R<sub>1</sub>—、—S—R<sub>1</sub>—、—O—R<sub>1</sub>—、—NH—R<sub>1</sub>—、—NR<sub>2</sub>—R<sub>1</sub>—、Rはアルコキシ基、水酸基、—COO—R<sub>2</sub>—、—CONH—R<sub>2</sub>—、—CONHSO<sub>2</sub>—R<sub>2</sub>—、—CONH<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>は炭素数1~20の2価の炭化水素基、R<sub>2</sub>はアルキル基を示す。)

【請求項2】 前記樹脂が、脂環式構造を有することを特徴とする請求項1に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトリソレジスト組成物。

【請求項3】 露光光として、170nm~220nmの波長の遠紫外線を用いることを特徴とする請求項1又は2に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトリソレジスト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロソグラフィプロセスやその他のフォトアプリケーションプロセスに使用するポジ型フォトリソレジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、エキシマレーザ光を含む遠紫外線領域を使用して高精細化したパターンを形成しうるポジ型フォトリソレジスト組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅からなる超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザ光(XeCl<sub>2</sub>、KrF、ArFなど)を用いることが検討されるまでになってきている。この波長領域におけるソグラフィのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。

【0003】 一般に化学増幅系レジストは、通称2成分系、2.5成分系、3成分系の3種類に大別することができる。2成分系は、光分解により酸を発生する化合物(以後、光酸発生剤という)とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基(酸分解性基という)を分子内に有する樹脂である。2.5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有する

ものである。

【0004】 上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトリソレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。例えば、KrFエキシマレーザの248nmの光を用いる場合に特に光吸収の少ないヒドロキシステレン系のポリマーに保護基としてアセタール基やケタール基を導入したポリマーを用いたレジスト組成物が提案されている。特開平2-141636、特開平2-19847、特開平4-219757、特開平5-281745号公報などがその例である。そのほか、トリブチルホスホニウムオキシ基やp-テトラヒドロピラニルオキシ基を酸分解基とする同様の組成物が特開平2-209977、特開平3-206458、特開平2-19847号公報などに提案されている。これらは、KrFエキシマレーザの248nmの光を用いる場合には適しているが、ArFエキシマレーザを光源に用いるときは、本質的になお吸光度が大き過ぎるために感度が低い。さらにそれに付随するその他の欠点、例えば解像性の劣化、フォーカス許容度の劣化、パターンプロファイルの劣化などの問題があり、なお改善を要する点が多い。

【0005】 したがってArF光源用のフォトリソレジスト組成物としては、部分的にヒドロキシ化したステレン系樹脂よりもさらに吸収の少ない(メタ)アクリル系樹脂を光によつて酸を発生する化合物と組み合わせたフォトリソレジスト組成物が提案されている。例えば特開平7-199467号、特開7-252324号などがある。中でも特開平6-289615ではアクリル酸のカルボキシ基の酸基に3級炭素有機基がエステル結合した樹脂が開示されている。

【0006】 さらに特開平7-234511号ではアクリル酸エステルとマール酸エステルの双方を繰り返し単位とする酸分解性樹脂が開示されているが、パターンプロファイル、基板密着性などが不十分であり、満足な性能が得られていないのが実情である。

【0007】 更にまた、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されているが、脂環式炭化水素部位導入の弊害として系が極めて疎水になるがために、従来レジスト現像液として幅広く用いられてきたテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(以下TMAH)水溶液での現像が困難となった。現像中に基板からレジストが剥がれてしまうなどの現象が見られる。このようなレジストの疎水化に対応して、現像液にイソプロピルアルコールなどの有機溶媒を混ぜるなどの対応が検討され、一応の成果が見られるものの、レジスト膜の膨潤の懸念やプロセスが煩雑になるなど必ずしも問題が解決されたとは言えない。レジストの改良というアプローチでは親水基の導入により疎水の各種の脂環式炭化水素部位を補うという施策も数多くなされている。

【0008】一般的にはアクリル酸やメタクリル酸というカルボン酸部位を有する単量体を脂環式炭化水素基を有する単量体と共重合させるという対応を取ってきたが、カルボン酸基の導入とともに基板密着性が向上する方向にはあるものの、ドライエッチング耐性が劣化し、さらにレジストの膜べりが顕著になったりするなど問題が多く、上記課題の解決には至っていない。さらに、特開7-234511公報ではHEMAやアクリロニトリルの様なカルボン酸基の代わりに水酸基やシアノ基を分子内に有する単量体、脂環式炭化水素基を有する単量体と共重合させることでより現像性解決を目指したが、全く不十分であった。

【0009】また、最近ではJournal of Photopolymer Science and Technology, Vol.9, 1996, p509-522 や Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.10, 1997, p545-550に記載されている様に、メバロニククラクトン等のラクトン構造に着目した基板密着性改善が検討されている。しかし、現像性確保のためプロセスの煩雑化となるオーバーコート層を必要とするなど現像性が不十分であり、さらに基板密着性の面でも不十分である。

【0010】また、特開8-259626公報やJournal of Photopolymer Science and Technology, Vol.9, 1996, p377-385、Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.9, 1996, p447-456では、一分子内にカルボン酸基と脂環式炭化水素部位を同時に有する単量体の検討がなされており、ドライエッチング耐性と現像性、基板密着性の改良が図られたが、極端に現像液溶解性が高いことに由来した基板密着性と標準現像液適性の欠落などの課題にぶつかっている。Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.10, 1997, p561-570に記載されているようなアルコール性水酸基を有する脂環式炭化水素単量体と共重合させることによる改良が図られているものの、まだ満足のいくレベルには達していない。

【0011】一方、前記アクリレート系単量体の側鎖に脂環式炭化水素部位を導入する方法以外にポリマー主鎖として脂環式炭化水素部位を活用したドライエッチング耐性付与する方法も検討されている。但し、この系においても上記問題を抱えており、類似のアプローチによる改良が検討されている。例えば、Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.10, 1997, p529-534 や Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.10, 1997, p521-528においてはノルボルネンポリマー主鎖に基板密着性付与の観点から水酸基導入を検討している。しかし、現像性、基板密着性とも満足のいく結果は得られていない。また、SPIE, 3049巻、92-105頁(1988)においては、ノルボルネン環を開環重合した重合体、あるいはノルボルネン環を主鎖に有する重合体、カルボキシル基と $\alpha$ -ブチルエステル基を有する重

合体を含有する組成物が開示されている。しかし、この技術によるときも、基板密着性および標準現像液適性のいずれも実用的に十分でないという欠点があった。

【0012】更に、欧州特許公開第789278A2号明細書には、ノルボルネン環を開環重合した重合体、あるいはノルボルネン環を主鎖に有する重合体で、酸分解性基とカルボキシル基を含む樹脂を含有する組成物が開示されている。また、WO97/33198号明細書には、酸分解性基を有するノルボルネン環を有するモノマーを重合した樹脂を含有するフォトレジスト組成物が開示されている。また、特開9-274318号には、さらにカルボン酸を使用するフォトレジスト組成物が開示されている。

【0013】ところで、化学増幅系レジストにおけるアルカリ溶解性は、解像度や現像性に関連する重要な要因であり、アルカリ溶解性の制御を側鎖カルボキシル基の含有率によって行われている。しかし該樹脂を含有するフォトレジスト組成物の現像性および基板への密着性が不十分であるという欠点があった。特開10-55069号公報には分子鎖の少なくとも一方の末端に、 $-X-COOH$  ( $X$ は特定の2価の基を示す)で表される基を有し、かつ酸の作用によってアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂と、光の照射により酸を発生する光酸発生剤とを含有する、遠紫外線に対する透明性が高く、かつ基板への密着性が優れた、しかも感度、解像度、現像性等にも優れた感放射線性樹脂組成物が開示されている。

#### 【0014】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の短波長露光用組成物は、有機溶媒に溶解後の組成物溶液(塗液)の保存安定性が悪く、凝集物が発生するなどの問題があるため、更なる改良が望まれていた。従って、本発明の目的は、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用に好適なポジ型感光性組成物を提供することであり、具体的には250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度、解像度及びレジストパターンを与え、かつこの組成物を有機溶媒に溶解後の塗液の保存安定性が優れたポジ型感光性組成物を提供することである。

#### 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意しポジ型化学増幅系におけるレジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、分子鎖の少なくとも一方の末端に、特定の構造式で表される基を有し、かつ酸の作用によってアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂を使用することにより、本発明の目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は、下記構成により達成される。

【0016】(1) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、(B) 分子鎖の少なくとも

も一方の末端に下記構造式(1)で表される基を有する、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性が増大する樹脂と含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型感光性組成物。



(式中、Xは $-R_1-$ 、 $-S-R_1-$ 、 $-O-R_1-$ 、 $-NH-R_1-$ 、 $-NR_1-R_1-$ 、 $-R_1$ はアルコキシ基、水酸基、 $-COO-R_1$ 、 $-CONH-R_1$ 、 $-CONHSO_2-R_1$ 、 $-CONH_2$ 、 $R_1$ は炭素数1~20の2個の炭化水素基、 $R_2$ はアルキル基を示す。)

(2) 前記樹脂が、脂環式構造を有することを特徴とする前記(1)に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

(3) 露光光として、170nm~220nmの波長の遠紫外線を用いることを特徴とする前記(1)又は

(2)に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】まず、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性が増大する樹脂の分子鎖の少なくとも一方の末端に上記構造式(1)で表される基を有する重合体の末端基、 $-X-R$ 、について説明する。上記構造式(1)において、Xは $-R_1-$ 、 $-S-R_1-$ 、 $-O-R_1-$ 、 $-NH-R_1-$ 、 $-NR_1-R_1-$ 、 $-R_1$ で表される2個の基を示し、 $R_1$ は置換基を有することができる炭素数1~20の2個の炭化水素基を示し、 $R_2$ はアルキル基を示す、 $R$ はアルコキシ基、水酸基、 $-COO-R_2$ 、 $-CONH-R_2$ 、 $-CONHSO_2-R_2$ 、 $-CONH_2$ を表す。

【0018】 $R_1$ の炭素数1~20の2個の炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、1,2-ブチレン基、1,3-ブチレン基、2,3-ブチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基；エチリデン基、プロピリデン基、i-プロピリデン基、ブチリデン基、ペンチリデン基、ヘキシリデン基等のアルキリデン基；1,2-シクロペンチレン基、1,3-シクロペンチレン基、1,2-シクロヘキシル基、1,3-シクロヘキシル基、1,4-シクロヘキシル基、1,2-シクロヘプテン基、1,3-シクロヘプテン基、1,4-シクロヘプテン基等のシクロアルキレン基；1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、2,3-トリレン基、2,4-トリレン基、2,5-トリレン基、4-ナフチレン基等のアリーレン基；o-キシリレン基、m-キシリレン基、

p-キシリレン基等のアラリレン基等を挙げることができる。また、これらの炭化水素基に対する置換基としては、例えば、 $-CN$ 、 $-C(=O)R_3$  (式中、 $R_3$ は炭素数1~4のアルキル基を示す。)等を挙げることができる。ここで、 $R_3$ または $R_4$ のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。これらの置換基は、前記炭化水素基の適宜の位置に存在することができる。 $R_2$ におけるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。 $R$ におけるアルコキシ基としては、置換基を有してもよい、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

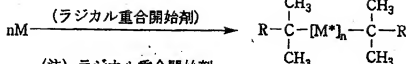
【0019】上記の中でも、Xとしては $-R_1-$ 、 $-S-R_1-$ 、 $-O-R_1-$ 、 $-NH-R_1-$ 、 $-NR_1-R_1-$ が好ましく、 $R_1$ としてはメチレン基、エチレン基、直鎖、または分岐のあるプロピレン基、直鎖、または分岐のあるブチレン基、直鎖、または分岐のあるヘキシル基、シクロペンチレン基、シクロヘキシル基、シアノ基置換の直鎖、または分岐のあるプロピレン基、シアノ基置換の直鎖、または分岐のあるヘキシル基である。また、 $R_2$ としては、エトキシ基、プロポキシ基、水酸基、 $-COO-R_2$ 、 $-CONH-R_2$ 、 $-CONHSO_2-R_2$ 、 $-CONH_2$ が好ましい。

【0020】分子鎖の少なくとも一方の末端に上記構造式(1)で表される基を有する重合体樹脂は種々の繰返し単位を与える単量体と共に、下記に示すように、特定の重合開始剤および/または特定の連鎖移動剤、ラジカル停止剤を用い、ラジカル重合、アニオン重合、グルーブトランスファー重合(GTP)等により重合することによって得ることができる。樹脂の合成方法としては、例えば、下記(a)~(c)の方法を挙げることができる。但し、(a)~(c)の方法における、下記反応例において、Mは繰返し単位を与える任意の単量体を意味し、M\*は単量体Mから繰返し単位を意味し、nはMおよびM\*の数を表す整数である。

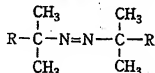
(a)  $-X-R$ 基を有するラジカル開始剤を用いて重合する方法。この方法の反応例を、下記式に示す。



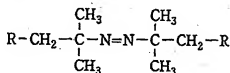
【化1】



(注) ラジカル重合開始剤:



又は

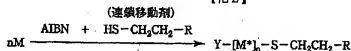


【0022】これらのラジカル重合開始剤の具体例としては、例えば、開始剤に親水基が結合しているジメチルアゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]等 20 を挙げることができる。

【0023】(b) -X-R基を有する連鎖移動剤の存在下でラジカル共重合する方法。この方法の反応例を、下記式に示す。

【0024】

【化2】

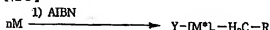
(注) AIBN: 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル  
Y: AIBN残基

【0025】-X-R基を有する連鎖移動剤の具体例としては、例えば、メルカプトエタノール、1-メルカプト-2-プロパノール、3-メルカプト-1-プロパノール、3-メルカプト-2-ブタノール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、2-メトキシエチルメルカプタン、メルカプト酢酸メチル、メルカプトプロピオン酸メチル、メルカプトアセトアミド、N-メチルメルカプトアセトアミド、N-メタンスルフォニルメルカプトアセトアミド。

【0026】(c) ラジカル共重合において、-X-R基を有するラジカル停止剤を適宜の重合段階で添加する方法。この方法の反応例を、下記式に示す。

【0027】

【化3】

2)  $\text{BrH}_2\text{C}-\text{R}$   
(ラジカル停止剤)(注) AIBN: 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル  
Y: AIBN残基

【0028】-X-R基を有するラジカル停止剤の具体例としては、例えば、2-ブロモエタノール、3-ブロモプロパノール、ブロモエチルメチルエーテル、ブロモエチルエチルエーテル、ブロモメチルアセテート、2- 50

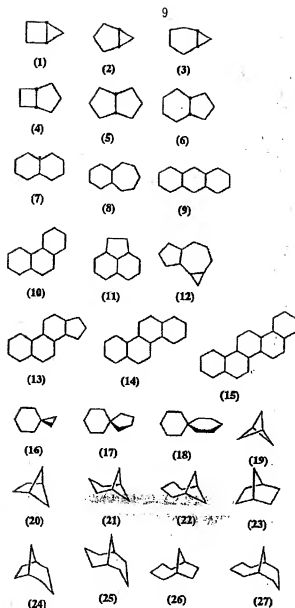
ブロモエチルアセテート、エチルプロモアセテート。

【0029】前記(a)~(c)の方法のいずれであっても、本発明の遠紫外線露光用ジ型フォトレジスト組成物の性能に優劣はない。また本発明においては、樹脂に-X-R基を導入する方法は、該基が分子鎖末端に存在する限りでは特に限定されるものではなく、前記(a)~(c)以外の方法を採用することもできる。

【0030】以下、(B)の樹脂における、末端の式(1)以外の、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性が増加する樹脂の重合体鎖(酸分解性樹脂ともいう)について説明する。まず、酸分解性樹脂としては、酸の作用により分解しうる基(酸分解性基ともいう)を有し、脂環式構造を有するものが好ましい。脂環式構造は、樹脂の側鎖にあっても、主鎖にあっても、その両方にあってもよい。また脂環式構造は、多環式構造や橋式構造のものを包含する。また、酸分解性基は、脂環式構造に含まれてもよいし、別の繰り返し単位に含まれてもよい。脂環式構造の骨格としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、あるいは下記構造が挙げられる。

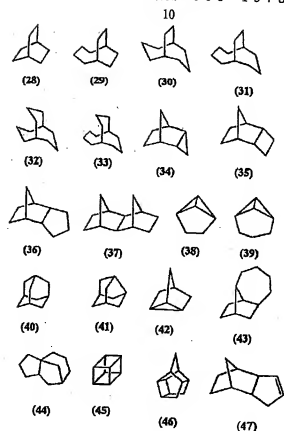
【0031】

【化4】



【0032】

【化5】



【0033】上記の中でも、シクロペンタン、シクロヘキサ、(5)、(6)、(7)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(42)、(47)が好ましい。  
【0034】以下、酸分解性樹脂の好ましい例を示す。

酸分解性樹脂 (a)

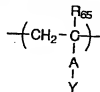
下記一般式 (a I)、(a II) 又は (a III) で表される1価の多環型の脂環式基のうち少なくとも1つと、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基とを有する樹脂。

【0035】

【化6】



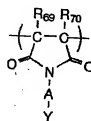
返し単位に結合してもよいし、更にその両方の場合が樹脂中に併存している場合も含まれる。本発明に係わる樹脂における一般式(aI)～一般式(aIII)で表される基を有する繰り返し構造単位としては、一般式(aI)～一般式(aIII)で表される基を有するものであればいずれのものでも用いることができるが、好ましくは、下記



(aIV)



(aV)



(aVI)

【0045】式(aIV)～(aVI)中、 $R_{65}$ 、 $R_{68}$ 、 $R_{69}$ ～ $R_{70}$ は同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $R_{65}$ は、シアノ基、 $-\text{CO}-\text{OR}_{67}$ 又は $-\text{CO}-\text{NR}_{67}$ を表す。 $A$ は同じでも異なってもよく、単結合であるか、置換基を有しているもよい、アルキレン基、アルケニレン基もしくはシクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組合せ、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-\text{OR}_{67}$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}_{67}$ 、又は $-\text{CO}-\text{NR}_{67}-\text{R}_{68}$ を表す。

【0046】 $R_{71}$ は水素原子、置換基を有しているもよい、アルキル基、シクロアルキル基もしくはアルケニレン基、又は $-\text{CO}-\text{OR}_{72}$ で酸分解性基を構成する基を表す。 $R_{71}$ 、 $R_{72}$ は同じでも異なってもよく、水素原子、置換基を有しているもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニレン基を表す。また $R_{73}$ と $R_{74}$ は同じでも異なってもよく、単結合もしくは、2価のアルキレン基、アルケニレン基又はシクロアルキレン基を表し、更にこれらの基は、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基あるいはウレア基とともに2価の基を形成してもよい。 $Y$ は、上記の一般式(aI)～(aIII)で表される多環型の脂環式基を表す。

【0047】また、酸分解性樹脂(a)は、上記一般式(aIV)～(aVI)又は(aVII)で表される繰り返し構造

一般式(aIV)～(aVI)で表される繰り返し構造単位であり、より好ましくは、下記一般式(aIV)で表される繰り返し構造単位である。

【0044】

【化8】

造単位のうち少なくとも一つと、下記一般式(aVII)～(aVIII)又は(aIX)で表される繰り返し構造単位のうち少なくとも一つを有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性が増大する樹脂であることが好ましい。

【0048】

【化9】



(aVII)



(aVIII)



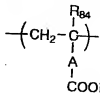
(aIX)

【0049】式(aVII)～(aIX)中、 $R_{71}$ 、 $R_{72}$ 、 $R_{73}$ ～ $R_{76}$ は同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $R_{71}$ は、上記 $R_{65}$ と同義である。 $A$ は、上記一般式(aIV)～(aVI)に記載のものと同義である。 $B$ は、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基である。

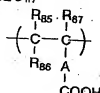
【0050】更に、酸分解性樹脂(a)が、更にカルボキシル基を有する下記一般式(aX)～(aXII)又は(aXII)で表される繰り返し構造単位のうち少なくとも一つを含有することが好ましい。

【0051】

【化10】



(aX)



(aXI)



(aXII)

【0052】一般式(aX)～(aXII)中、 $R_{64}$ 、

50  $R_{65}$ 、 $R_{67}$ ～ $R_{69}$ は同じでも異なってもよく、水素原





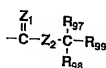
ン基、ウレイド基の少なくとも1つの基を含み、これらとアルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォニアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせた2個の基とで、2個の基を形成してもよい。一般式(a I)~(a III)中、l、m、n、p又はqは0又は1~5の整数を示すが、好ましくは0又は1~2の整数を示す。

【0060】また $R_m \sim R_n$ 、 $R_m$ のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基は、上記で示した基と同様のものが挙げられ、更にそれら基と、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基の少なくとも1つの基とが一緒になって2個の基を形成したものが挙げられる。また、 $R_n$ と $R_m$ あるいは $R_n$ と $R_n$ とが結合して窒素原子とともに形成する環としては、5~8員環を形成するものが好ましく、具体的にはピロリジン、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

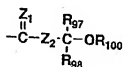
【0061】 $R_H$ 、 $R_B$ 、 $R_n$ 及びBは、酸分解性基を構成する。ここで、本発明に係わる樹脂において、酸分解性基は、一般式(a I)~(a III)で示される基の構造中(例えば、 $-O-R_H$ 又は $-CO-O-R_n$ として)に含まれてもよいし、一般式(a I)~(a III)で示される基を有する繰り返し構造単位中(例えば、 $-O-R_H$ 又は $-CO-O-R_n$ として)に含まれてもよいし、更にその他の繰り返し構造単位中に含まれてもよいし、これら場所のうち複数の場所に含まれてもよい。酸分解性基としては、例えば、酸の作用により加水分解し酸を形成する基、更には酸の作用により炭素カチオンが脱離し酸を形成する基が挙げられる。好ましくは下記一般式(XII I)、(XIV)で表される基である。これにより、経時安定性が優れるようになる。

【0062】

【化11】



(XIII)



(XIV)

【0063】ここで、 $R_n \sim R_m$ は、それぞれ同一でも相異いても良く、水素原子、又は置換基を有してい

ても良い、アルキル基、シクロアルキル基もしくはアルケニル基を表す。但し、式(XII I)の $R_m \sim R_n$ の内、少なくとも1つは水素原子以外の基である。 $R_{100}$ は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。また式(XII I)の $R_n \sim R_m$ の内、2つの基が結合して3~8個の炭素原子、ヘテロ原子から成る環構造を形成しても良い。このような環としては具体的にはシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-シクロヘキセニル基、2-テトラヒドロフランニル基、2-テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。 $Z_1 \sim Z_2$ は、同じでも異なってもよく、酸素原子又はイオウ原子を表す。

【0064】ここでアルキル基、シクロアルキル基としては、上記 $R_n \sim R_m$ で示したものと同様のものが好ましい。アルケニル基としては、好ましくは置換基を有していてもよい、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数2~6個のものが挙げられる。また、酸分解性基として、好ましいものとして、 $-C(=O)-O-R$ (ここでRはトリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ジソプロピルメチルシリル基等のトリアルキルシリル基、メバロニックラクトン基、又は3-オキシシクロヘキシル基を表す。)も挙げることができ、~~好ましくは、3-オキシシクロヘキシル基を表す。~~

【0065】また上記詳述した各置換基における更なる置換基としては、好ましくは水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、 $R_n \sim R_m$ のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基が挙げられる。

【0066】本発明に係わる樹脂中における上記一般式(a I)~(a III)で示される脂環式基を有する繰り返し構造単位(好ましくは一般式(a IV)~(a VI)で表される繰り返し構造単位)の含有量は、耐ドライエッチング性、アルカリ現像性等とのバランスにより調整されるが、全繰り返し単位に対して20モル%以上含有することが好ましく、より好ましくは30~80モル%、更に好ましくは40~65モル%の範囲である。

【0067】また本発明に係わる樹脂中における上記酸分解性基を有する繰り返し構造単位(好ましくは一般式(a VII)~(a IX)で表される繰り返し構造単位)の含有量は、アルカリ現像性、基板密着性等の性能により調整されるが、全繰り返し単位に対して好ましくは5~80モル%、より好ましくは10~70モル%、また更に

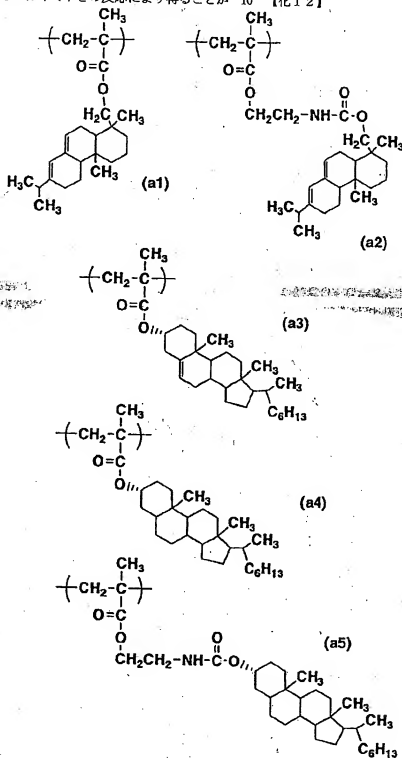
好ましくは20～60モル%の範囲で使用される。ここでこの酸分解性基含有繰り返し構造単位の含有量は、上記一般式(a I)～(a III)で示される基を有する繰り返し構造単位中に含まれる酸分解性基も含めた樹脂中の全ての酸分解性基含有繰り返し構造単位の量である。

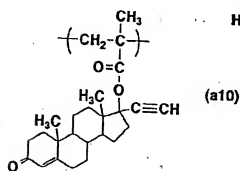
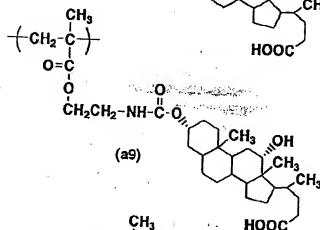
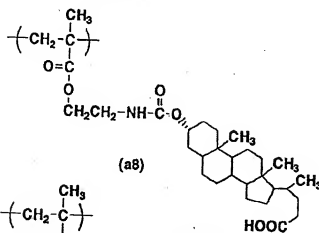
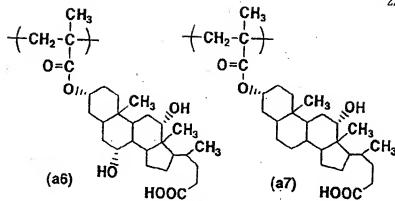
【0068】酸分解性樹脂の繰り返し単位に対応する単量体の合成は一般的には分子内に一般式(a I)～(a III)の部分構造を有するアルコール等と重合性の官能基を分子内に有するカルボン酸やその誘導体とのエステル化反応や、あるいはイミドとの反応により得ることが

できる。さらに本発明の繰り返し単位を含むポリマーは対応する単量体をアゾ系等の一般的なラジカル開始剤を用いて重合するか、あるいは常法に従ってカチオン重合、アニオン重合によっても得られる。また所望により得られたポリマーを官能基変換してもよい。以下に、一般式(a IV)～(a VI)で表される繰り返し構造単位の具体例(a1)～(a131)を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0069】

【化12】

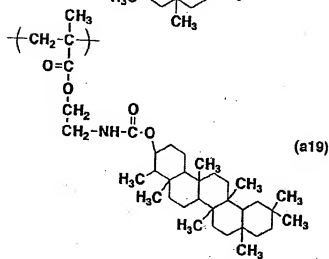
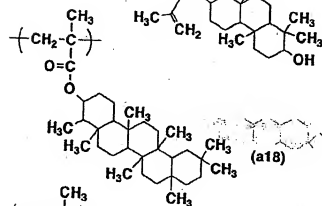
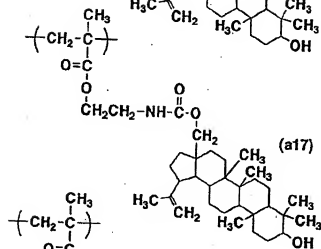
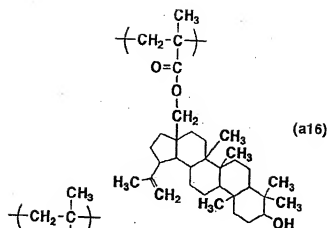




[0071]

【化14】

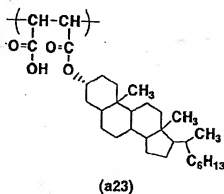
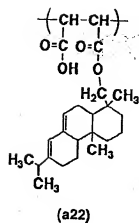
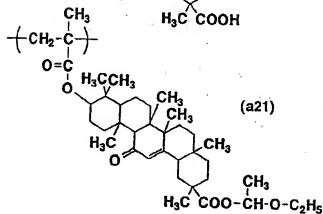
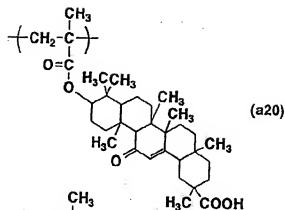




[0073]

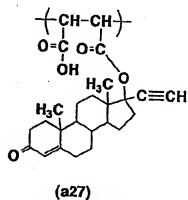
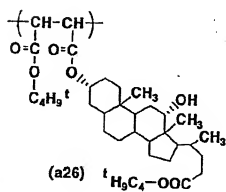
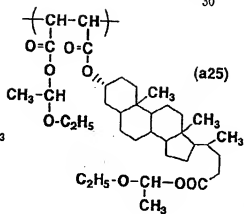
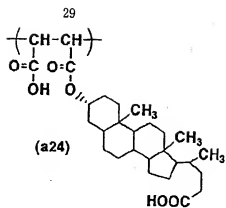
【化16】

27

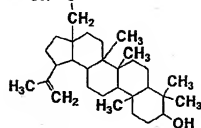
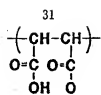


【0074】

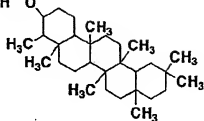
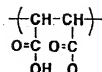
【化17】



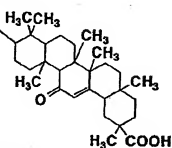
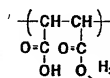




(a28)



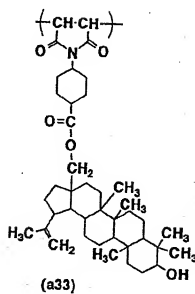
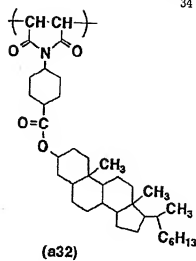
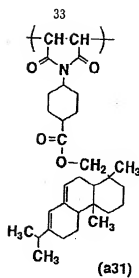
(a29)



(a30)

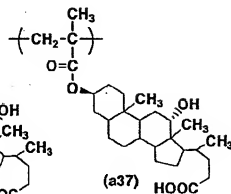
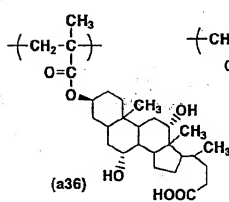
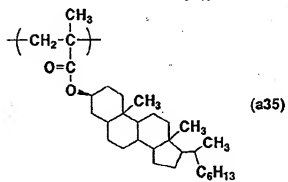
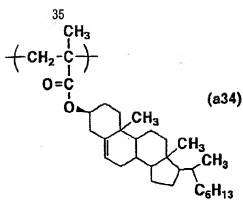
[0076]

[019]



[ 0 0 7 7 ]

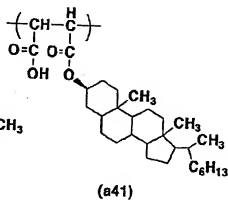
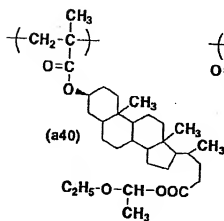
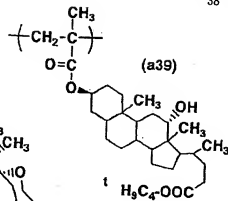
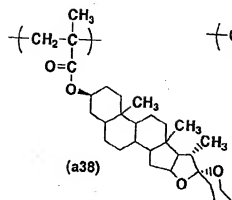
[ 化 2 0 ]



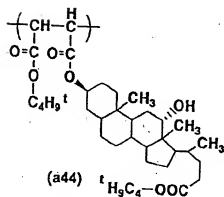
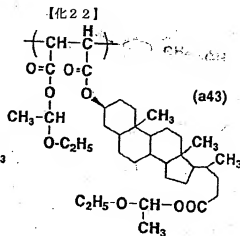
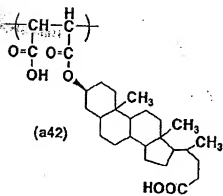
【 0 0 7 8 】

【 化 2 1 】

37

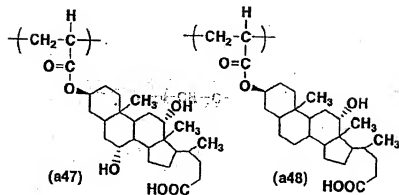
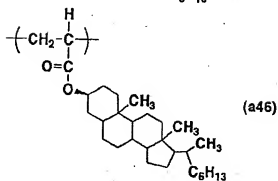
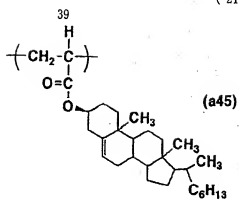


[ 0 0 7 9 ]



[ 0 0 8 0 ]

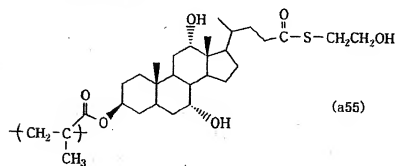
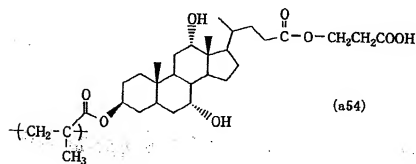
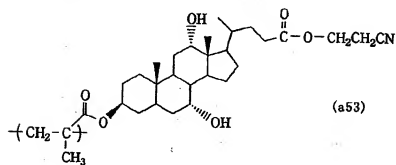
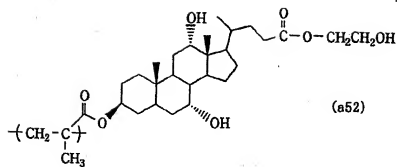
[ 化 2 3 ]



【 0 0 8 1 】

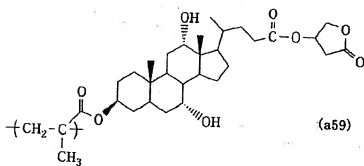
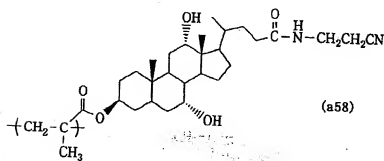
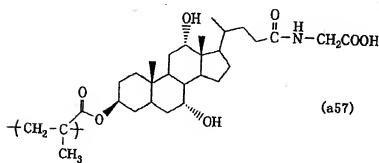
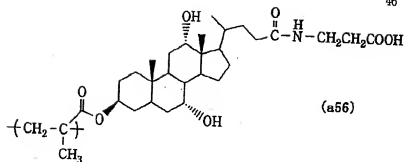
【化 2 4】





【 0 0 8 3 】

【 化 2 6 】



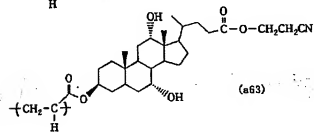
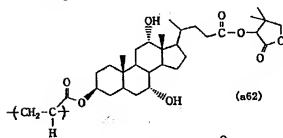
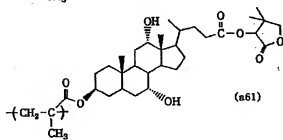
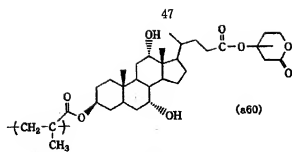
【0084】

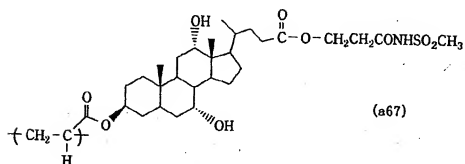
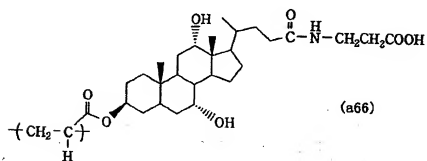
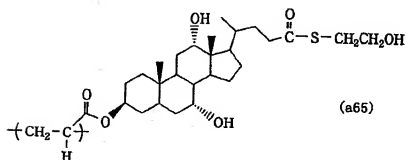
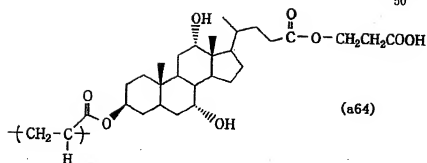
【化27】



【 0085 】

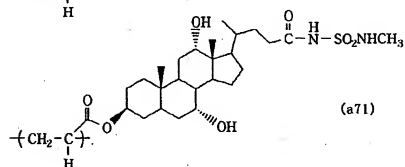
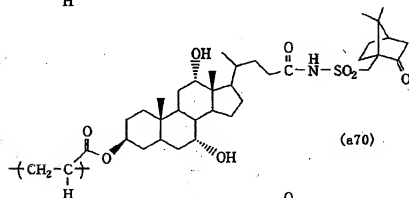
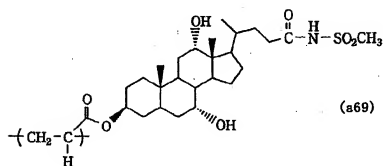
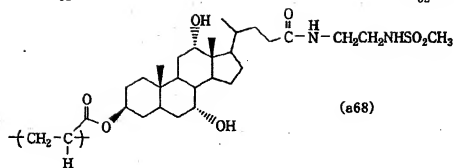
【 化 28 】





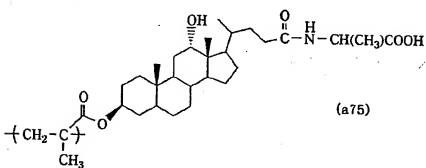
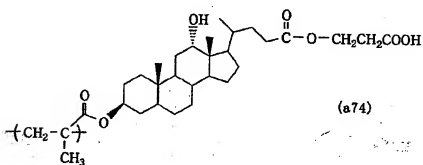
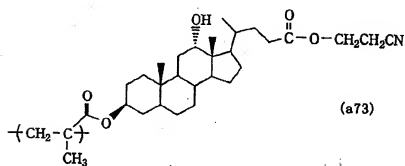
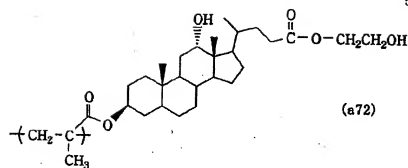
【 0 0 8 6 】

【 化 2 9 】



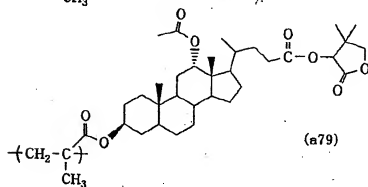
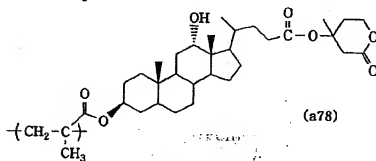
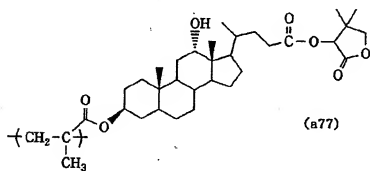
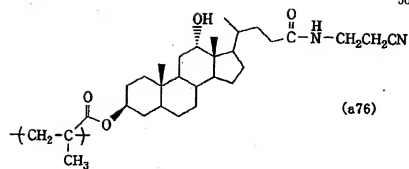
【 0087】

【化30】



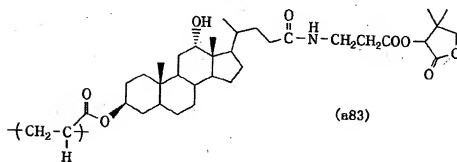
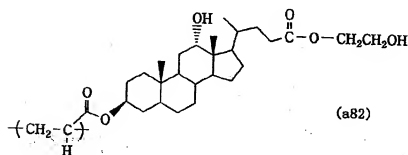
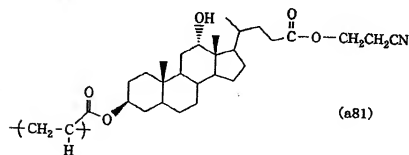
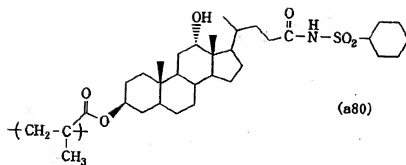
【 0088 】

【 化 31 】



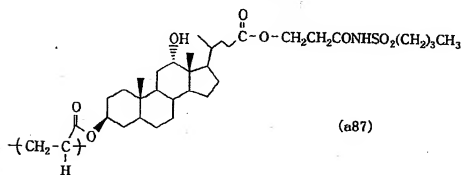
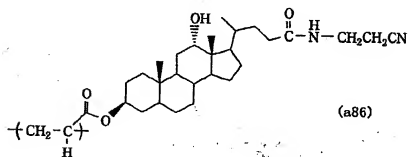
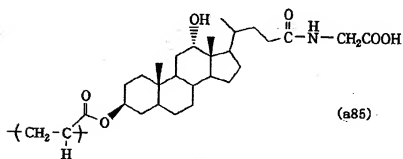
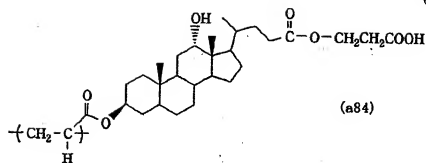
【0089】

【化32】



[0090]

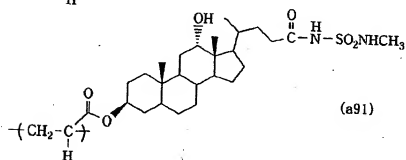
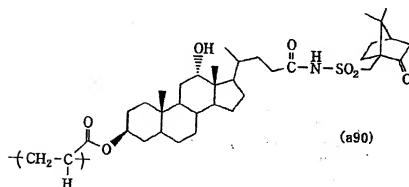
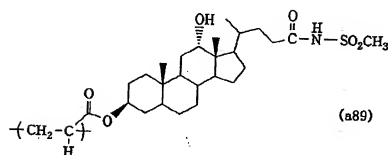
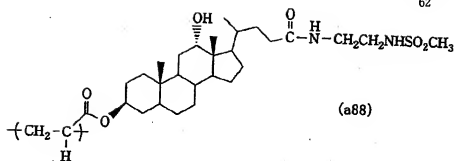
[化33]



【0091】

【化34】

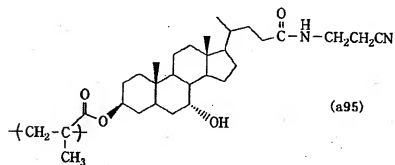
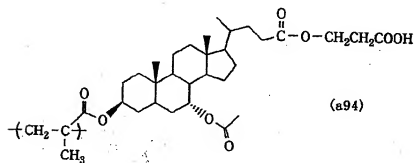
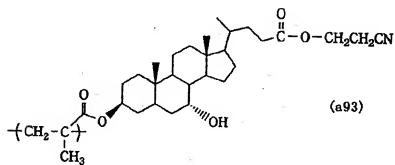
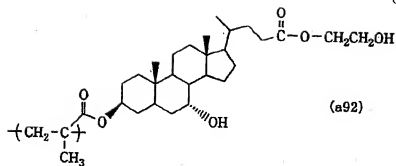
61



【0092】

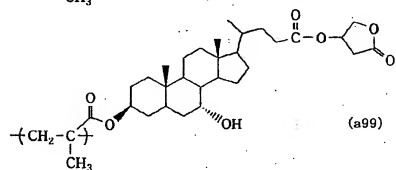
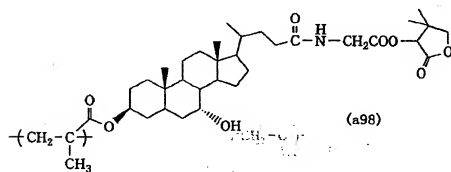
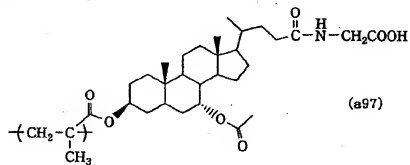
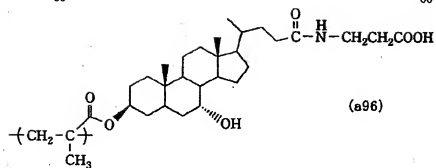
【化35】





【0093】

【化36】

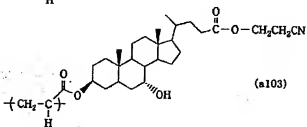
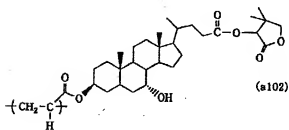
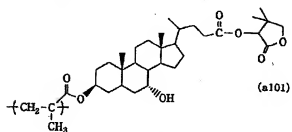
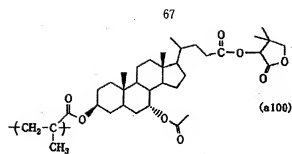


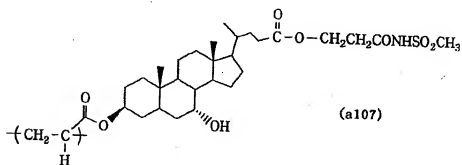
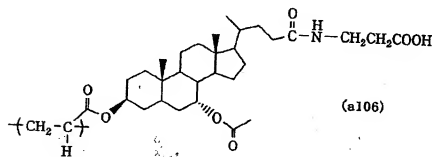
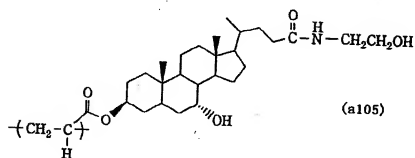
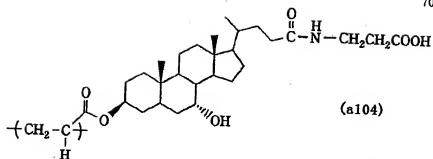
【 0 0 9 4 】

【 化 3 7 】

【 0095 】

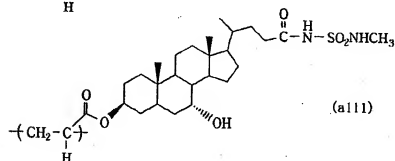
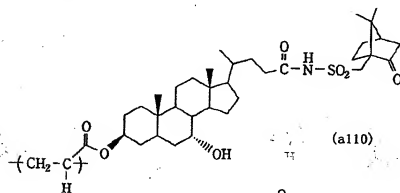
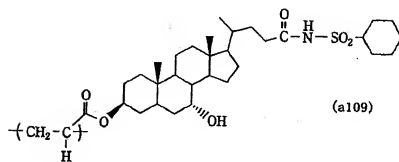
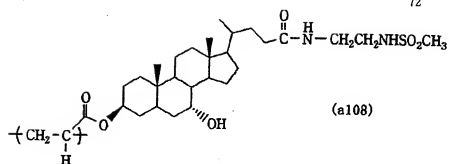
【 化 38 】





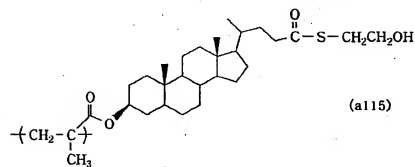
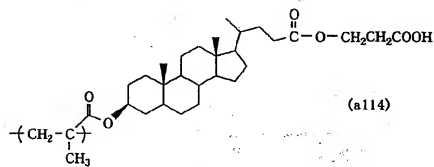
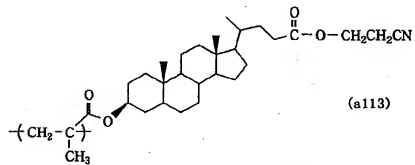
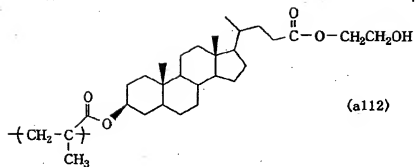
【 0 0 9 6 】

【 比 3 9 】



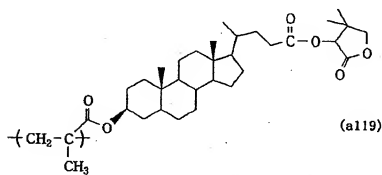
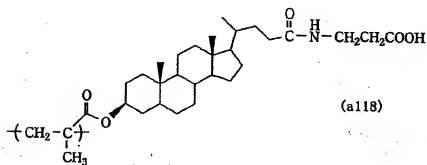
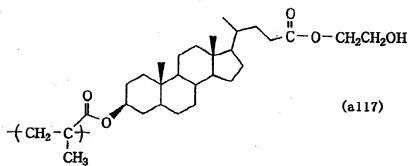
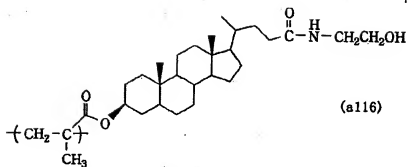
[ 0097 ]

[ 化 40 ]



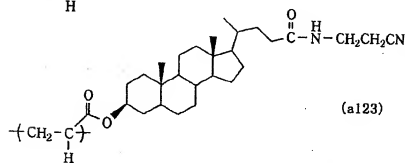
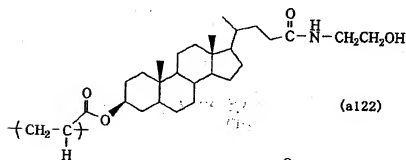
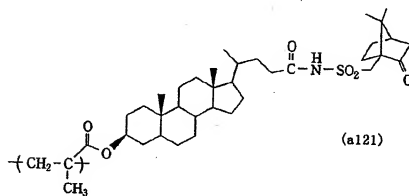
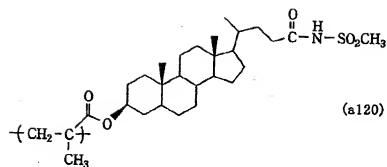
[ 0098 ]

[ 化 41 ]



【0099】

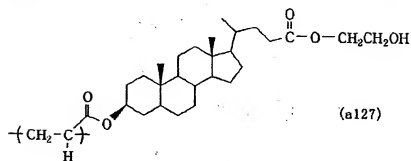
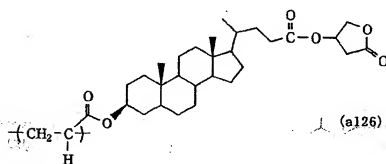
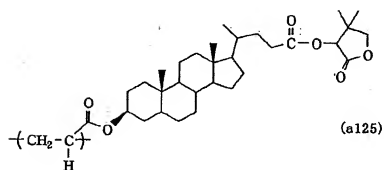
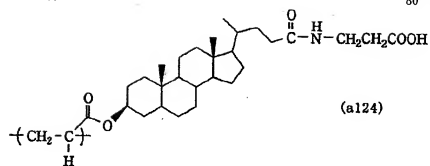
【化42】



[0100]

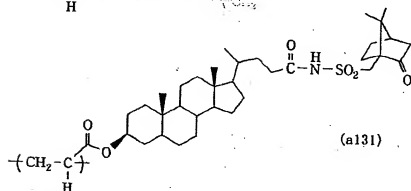
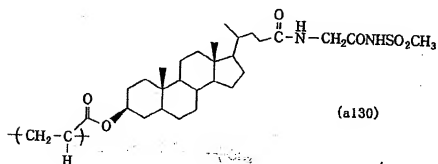
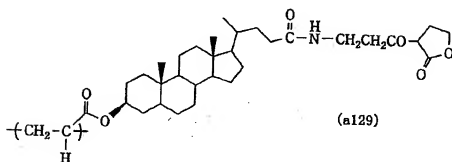
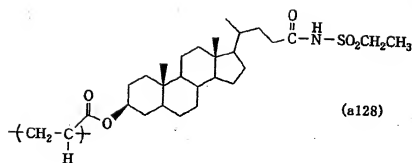
[化43]





[ 0 1 0 1 ]

[ 化 4 4 ]

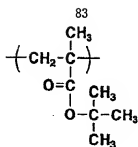


【0102】以下に、酸分解性基を有する繰り返し単位として、一般式 (aVII) ~ (aXI) で表される繰り返し構造単位的具体例 (b1) ~ (b42) 及び具体例 (b-43) ~ (b-122) を示すが、本発明がこれに限定されるもの

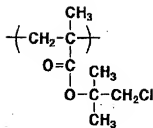
ではない。

【0103】

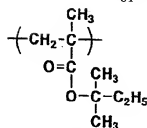
【化45】



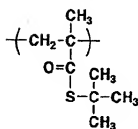
(b1)



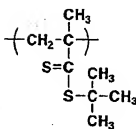
(b2)



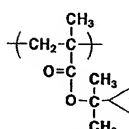
(b3)



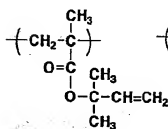
(b4)



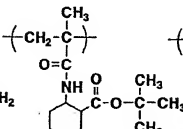
(b5)



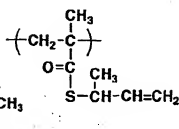
(b6)



(b7)



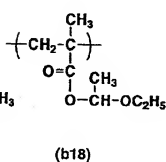
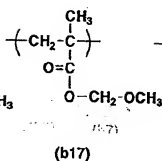
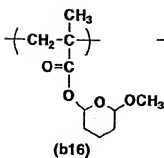
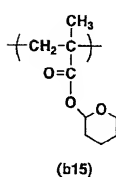
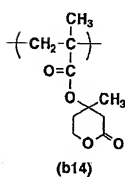
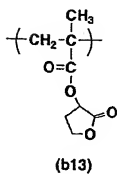
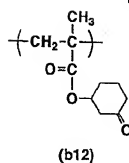
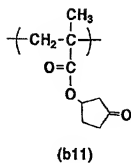
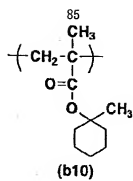
(b8)



(b9)

【0104】

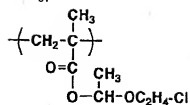
【化46】



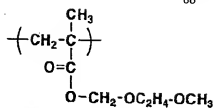
【 0 1 0 5 】

【 化 4 7 】

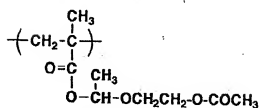
87



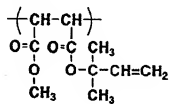
(b19)



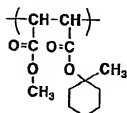
(b20)



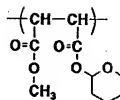
(b21)



(b22)



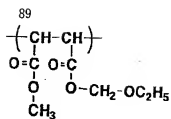
(b23)



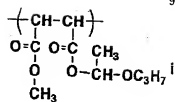
(b24)

【0106】

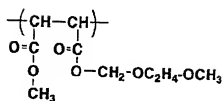
【化48】



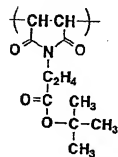
(b25)



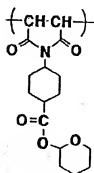
(b26)



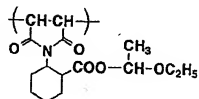
(b27)



(b28)



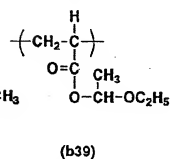
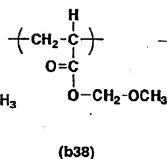
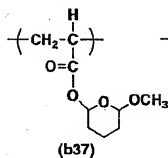
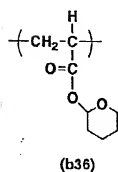
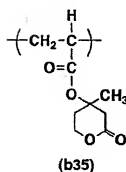
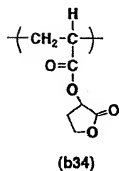
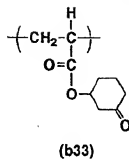
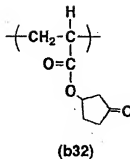
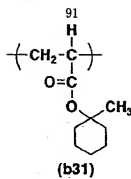
(b29)



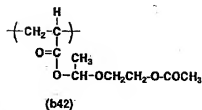
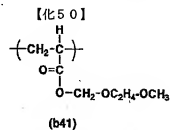
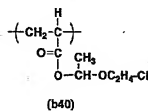
(b30)

【0107】

【化49】

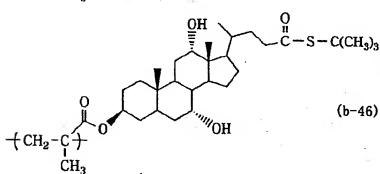
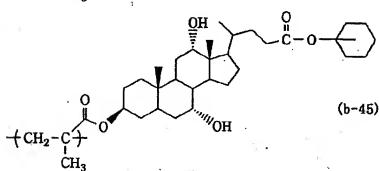
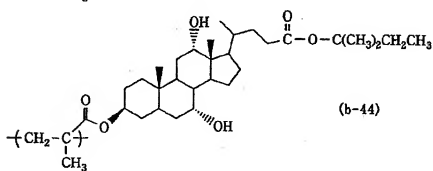
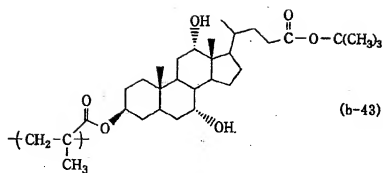


【 0 1 0 8 】



【 0 1 0 9 】

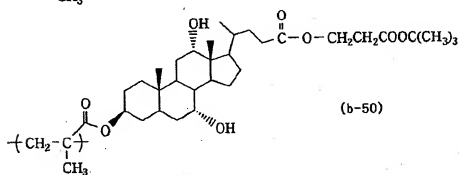
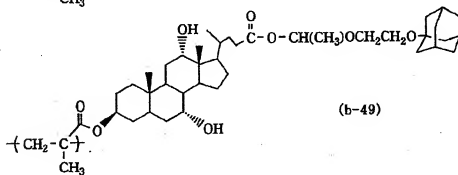
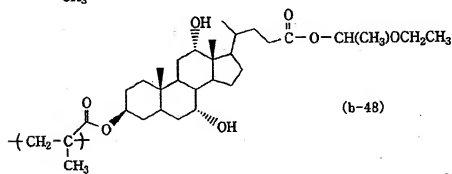
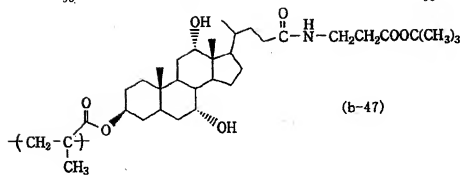
【 化 5 1 】



【0110】

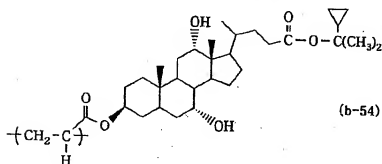
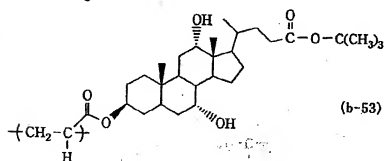
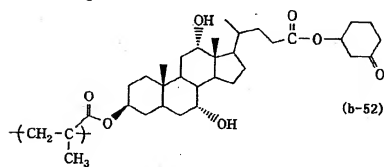
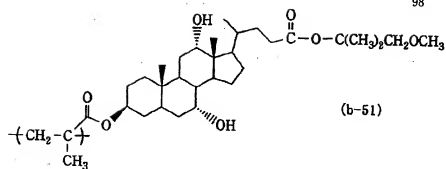
【化52】





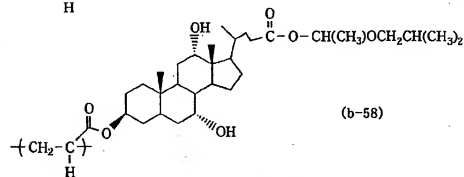
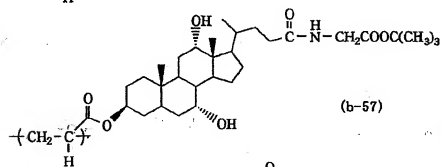
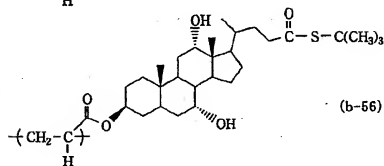
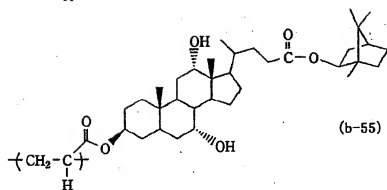
【 0 1 1 1 】

【 化 5 3 】



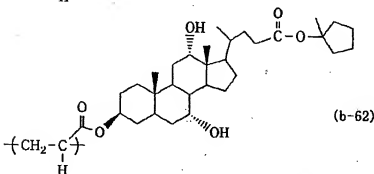
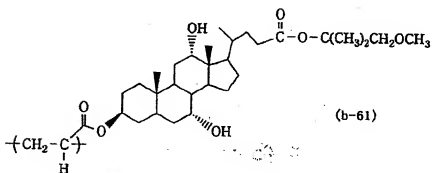
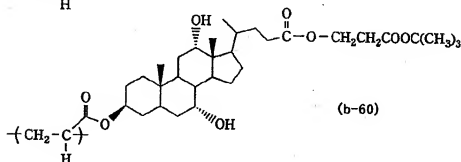
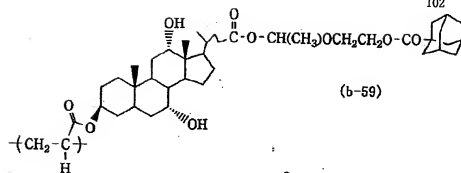
【0112】

【化54】



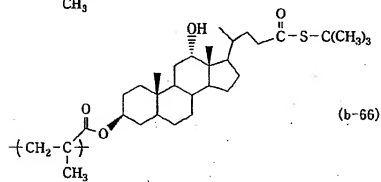
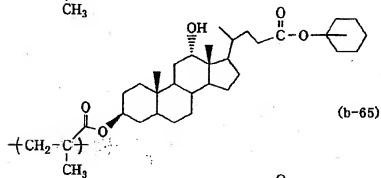
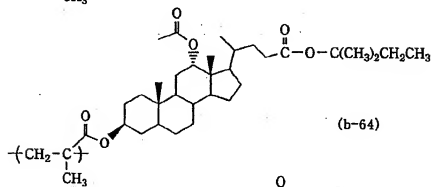
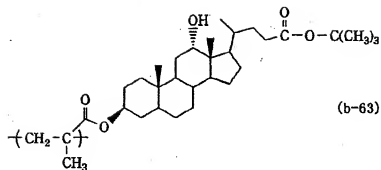
【 0 1 1 3 】

【 化 5 5 】



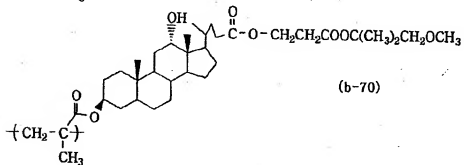
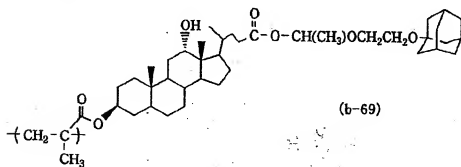
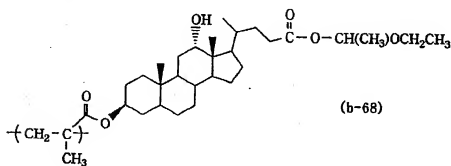
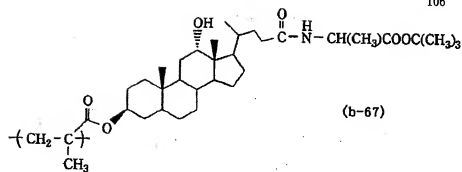
【 0 1 1 4 】

【 化 5 6 】



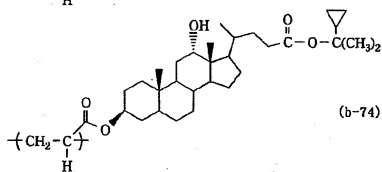
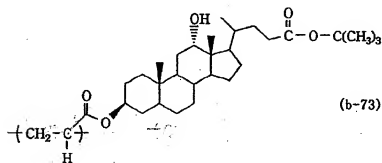
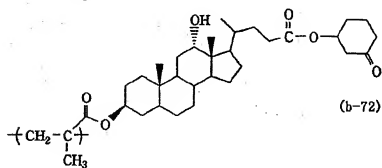
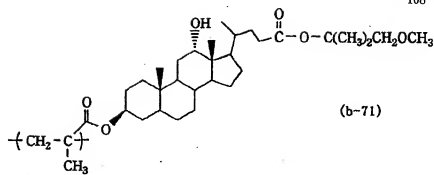
【 0 1 1 5 】

【 化 5 7 】



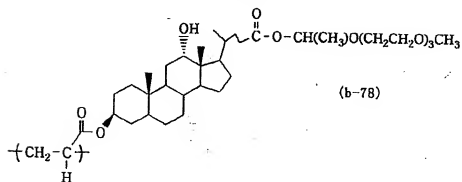
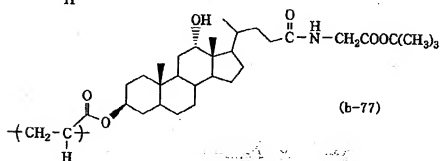
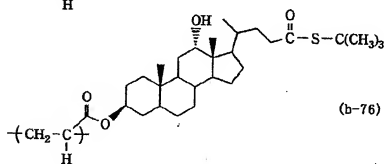
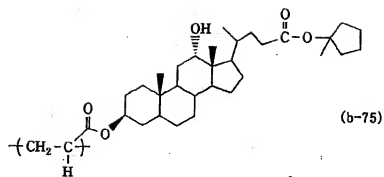
【0116】

【化58】



【 0 1 1 7 】

【 化 5 9 】



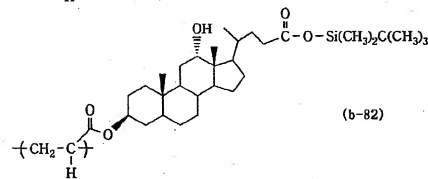
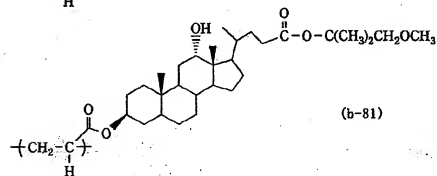
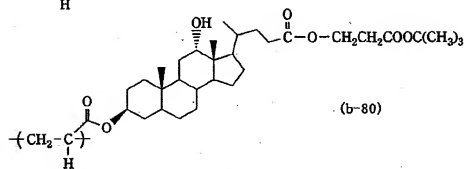
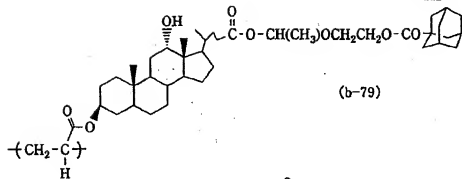
【0118】

【化60】



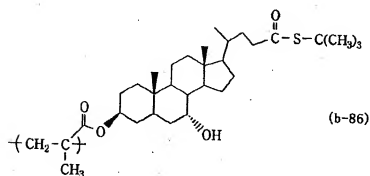
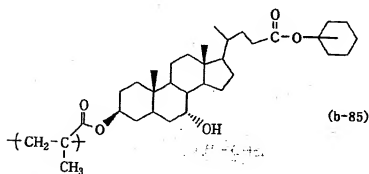
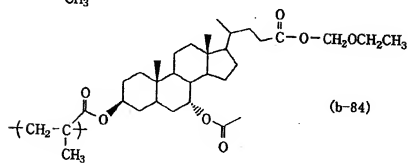
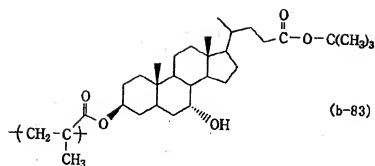
111

112



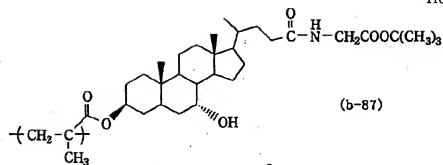
【 0 1 1 9 】

【 化 6 1 】

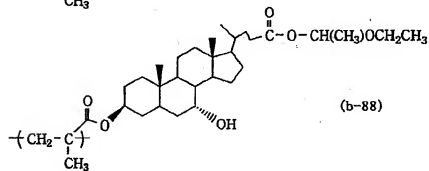


【 0 1 2 0 】

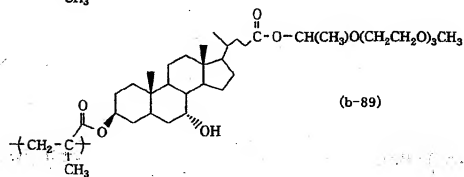
【 化 6 2 】



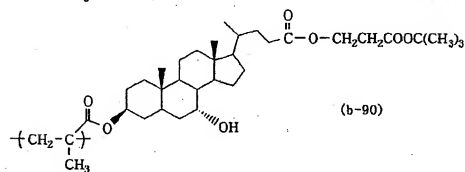
(b-87)



(b-88)



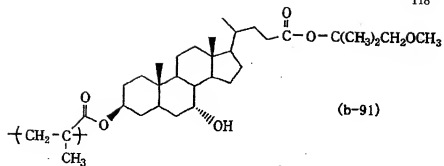
(b-89)



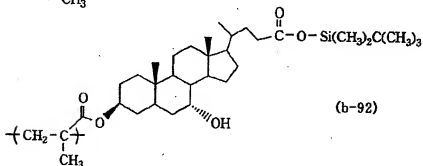
(b-90)

【 0 1 2 1 】

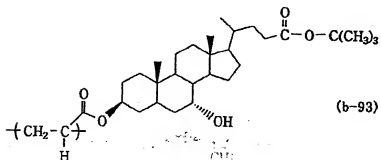
【 化 6 3 】



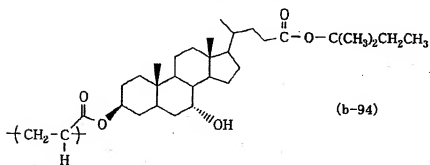
(b-91)



(b-92)



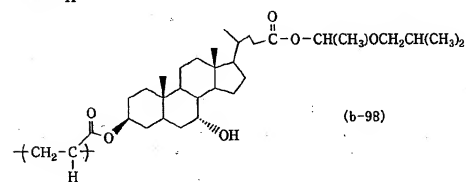
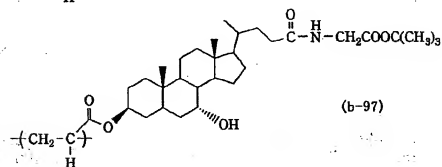
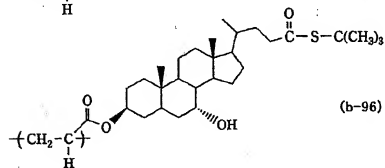
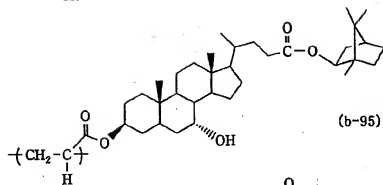
(b-93)

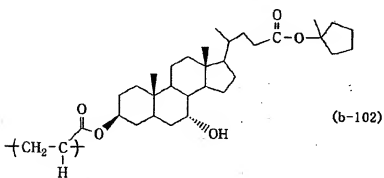
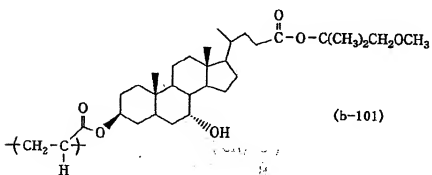
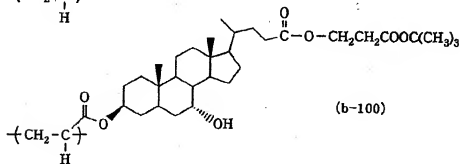
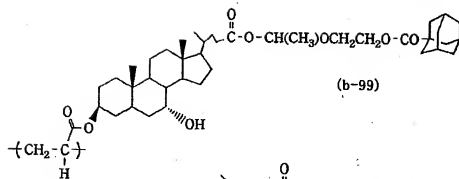


(b-94)

**[0 1 2 2]**

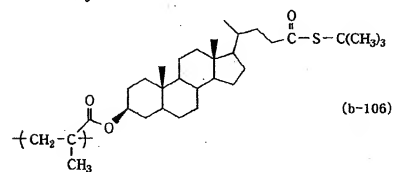
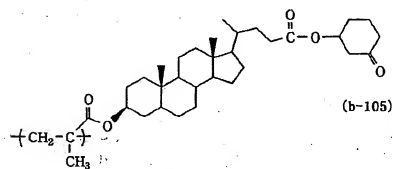
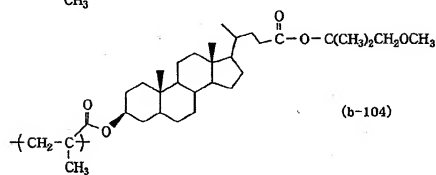
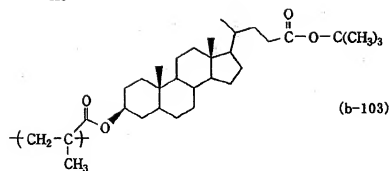
【化6.4】





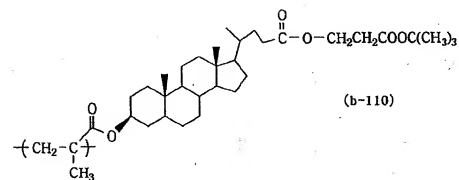
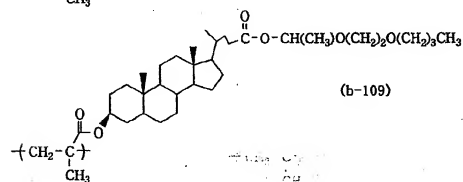
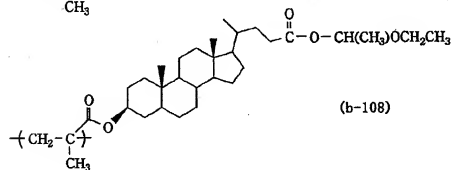
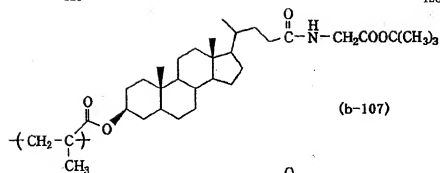
【 0 1 2 4 】

【 化 6 6 】



【 0 1 2 5 】

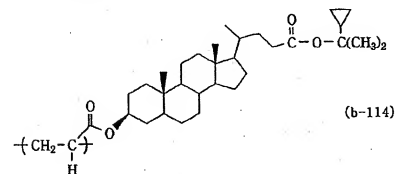
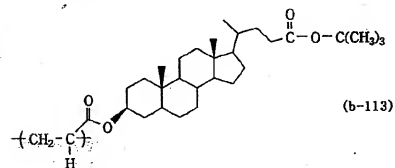
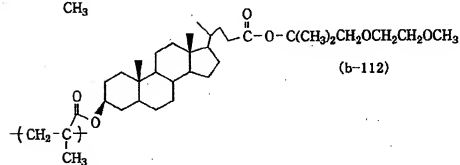
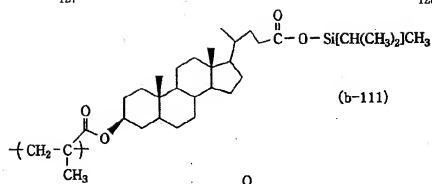
【 化 6 7 】



【 0 1 2 6 】

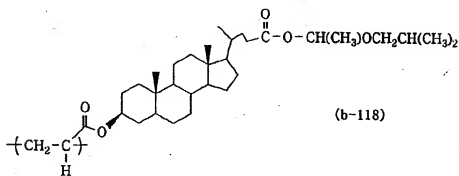
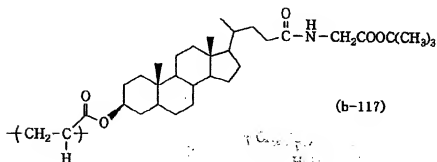
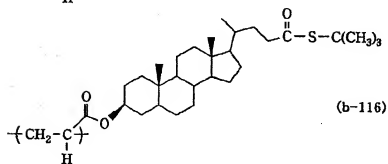
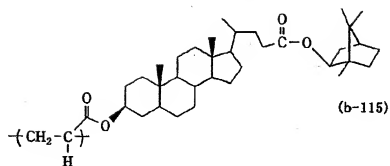
【 4 6 8 】





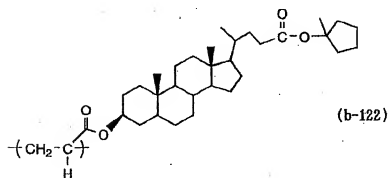
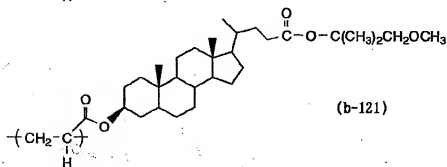
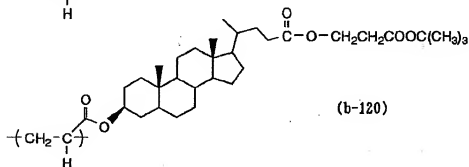
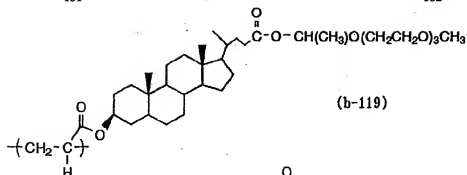
【 0 1 2 7 】

【 化 6 9 】



【 0 1 2 8 】

【 化 7 0 】



【0129】酸分解性樹脂 (a) において、カルボキシル基は、上記一般式 (a I) ~ (a III) の基を有する繰り返し構造単位中に含まれてもよいし、酸分解性基を有する繰り返し構造単位中に含まれてもよいし、それらとは別の繰り返し構造単位中に含まれてもよい。更にこれらのカルボキシル基の置換場所のうち複数の場所に含まれてもよい。カルボキシル基を有する繰り返し構造単位としては、上記一般式 (a X) ~ (a XII) で表される繰り返し構造単位が好ましい。

【0130】本発明に係わる樹脂中における上記カルボキシル基を有する繰り返し構造単位 (好ましくは一般式 (a X) ~ (a XII) で表される繰り返し構造単位) の含有量は、アルカリ現像性、基板密着性、更には感度等の性能により調整されるが、全繰り返し単位に対して好ま

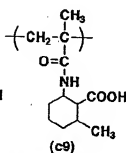
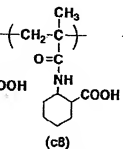
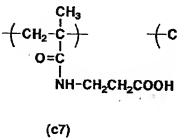
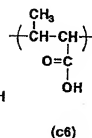
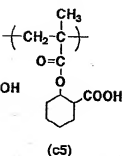
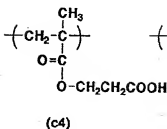
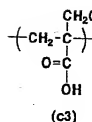
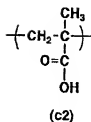
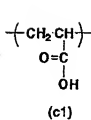
しくは0~60モル%、より好ましくは0~40モル%、また更に好ましくは0~20モル%の範囲である。ここで、このカルボキシル基含有繰り返し構造単位の含有量は、カルボキシル基を含有する上記一般式 (a I) ~ (a III) で示される基を有する繰り返し構造単位及びカルボキシル基を含有する酸分解性基含有繰り返し構造単位も含めた、樹脂中の全てのカルボキシル基含有繰り返し構造単位の量である。以下に一般式 (a X) ~ (a XII) で表される繰り返し構造単位的具体例 (c 1) ~ (c 18) を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0131】

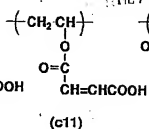
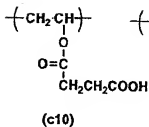
【化71】

133

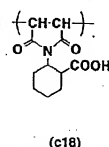
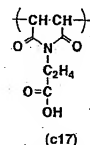
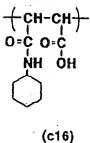
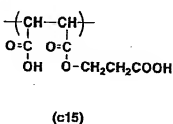
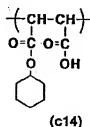
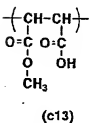
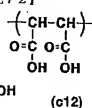
134



【0132】



【化72】



【0133】一般式 (a I) ~ (a III) を含有する線

更に酸分解性樹脂 (a) としては一般式 (a IV) 単独、

り返し単位としては、特に一般式 (a IV) が好ましい。

50 あるいは、一般式 (a IV) と一般式 (a VII) との組合

せ、一般式 (a IV) と一般式 (a X) との組合せ、一般式 (a IV) と一般式 (a VII) 、一般式 (a X) との組合せが好ましい。また、下記の他の重合性モノマーを組み合わせてもよい。

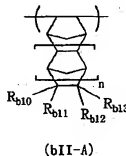
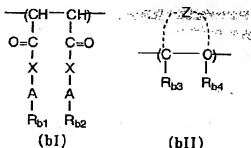
【0134】一般式 (a I) ~ (a III) で示される基を有する繰り返し構造単位 (好ましくは一般式 (a IV) ~ (a VI) 繰り返し構造単位)、酸分解性基を有する繰り返し構造単位 (好ましくは一般式 (a VII) ~ (a IX) で表される繰り返し構造単位)、必要に応じカルボキシル基を有する繰り返し構造単位 (好ましくは一般式 (a X) ~ (a XII) で表される繰り返し構造単位) あるいは他の重合性モノマーを含有する酸分解性樹脂 (a) は、各構造に対応する不飽和モノマーのラジカル、カチオン、又はアニオン重合により合成される。更に詳しくは前記に示した好ましい組成に基づき各モノマーを配合し、適当な溶媒中、約 10 ~ 40 重量% のモノマー濃度にて重合触媒を添加し、必要に応じ加温して重合される。

【0135】酸分解性樹脂 (b)

下記一般式 (b I) 及び一般式 (b II) で表される繰り返し単位と、酸の作用により分解する基とを含有する樹脂。

【0136】

【化 7.3】

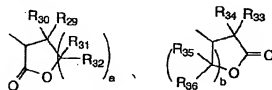


【0142】式 (bII-A)、(bII-B) 中、 $R_{b10}$  ~  $R_{b13}$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-COOH$ 、 $-COOR_{b4}$  ( $R_{b4}$  は置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は前記の-Y基を表す)、酸の作用により分解する基、 $-C(=O)-X-A-R_{b4}$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。また、 $R_{b10}$  ~  $R_{b13}$  のうち少なくとも 2 つが結合して環を形成してもよい。n は 0 又は 1 を表す。X は、酸素原子、

【0137】式中、 $R_{b1}$ 、 $R_{b3}$  は、各々独立に、水素原子、シアノ基、水酸基、 $-COOH$ 、 $-COOR_{b4}$ 、 $-CO-NH-R_{b4}$ 、 $-CO-NH-SO_3-R_{b4}$ 、置換されていてもよい、アルキル基、アルコキシ基あるいは環状炭化水素基、又は下記-Y基を表す。 $R_{b4}$  は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記-Y基を表す。-Y基:

【0138】

【化 7.4】

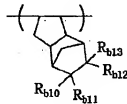


【0139】 $R_{b1}$  は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。 $R_{b3}$  ~  $R_{b4}$  は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。a、b は 1 又は 2 を表す。 $R_{b1}$ 、 $R_{b4}$  は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。X は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_3-$  又は  $-NHSO_3-NH-$  を表す。A は単結合又は 2 価の連結基を表す。Z は、2 つの炭素原子 (C-C) とともに、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団 (好ましくは置換基を有していてもよい有機脂環式構造を形成するための原子団) を表す。

【0140】前記一般式 (bII) が、下記一般式 (bII-A) 又は一般式 (bII-B) であることが好ましい。

【0141】

【化 7.5】



硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_3-$  又は  $-NHSO_3-NH-$  を表す。 $R_{b1}$  は、 $-COOH$ 、 $-COOR_{b4}$ 、 $-CN$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-CO-NH-R_{b4}$ 、 $-CO-NH-SO_3-R_{b4}$  ( $R_{b4}$  は前記と同義である) 又は前記の-Y基を表す。A は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

【0143】以下酸分解性樹脂 (b) について説明する。上記一般式 (b I) において、 $R_{b1}$ 、 $R_{b3}$  は、各々独立に、水素原子、シアノ基、水酸基、 $-COOH$ 、-

$\text{COOR}_M$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_M$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}$   
 $_1-\text{R}_M$ 、置換されていてもよい、アルキル基、アルコ  
 キシ基あるいは環状炭化水素基、又は上記-Y基を表  
 す。 $\text{R}_M$ は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は  
 環状炭化水素基を表す。 $\text{R}_M$ は、置換基を有していても  
 よい、アルキル基、環状炭化水素基又は上記-Y基を表  
 す。上記-Y基の $\text{R}_M \sim \text{R}_M$ は、各々独立に、水素原  
 子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。  
 a、bは1又は2を表す。Xは、酸素原子、硫黄原子、  
 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHSO}_2$ 、又は $-\text{NHSO}_2$ 、 $\text{NH}-$ を表  
 す。Aは2個の連結基を表す。

【0144】上記 $\text{R}_M$ 、 $\text{R}_M$ 、 $\text{R}_M$ 、 $\text{R}_M$ 、 $\text{R}_M \sim \text{R}_M$   
 におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖  
 状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好まし  
 くは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基で  
 あり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル  
 基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s  
 e c-ブチル基、t-ブチル基である。上記 $\text{R}_M$ 、  
 $\text{R}_M$ 、 $\text{R}_M$ 、 $\text{R}_M$ における環状炭化水素基としては、シ  
 クロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル  
 基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル  
 基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、ト  
 リシクロデカニル基、ジシクロペンタニル基、ノボルナ  
 ンエボキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメン  
 チル基、テトラシクロデカニル基等を挙げることができる。  
 上記 $\text{R}_M$ 、 $\text{R}_M$ におけるアルコキシ基としては、  
 メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等  
 の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

【0145】上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコ  
 キシ基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原  
 子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ  
 基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン  
 原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃  
 素原子等を挙げることができる。アルコキシ基として

は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ  
 基等の炭素数1～4個のものを挙げることができ、アシル  
 基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることが  
 でき、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げる  
 ことができる。

【0146】上記一般式(b I)におけるAの2個の連  
 結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、エー  
 テル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、  
 アミド基、スルフォンアミド基、ウレタン基、ウレア基  
 より群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組  
 み合わせが挙げられる。上記Aにおけるアルキレン基、  
 置換アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げ  
 ることができる。

— [C (R<sub>1</sub>) (R<sub>2</sub>) ] —

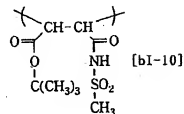
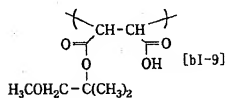
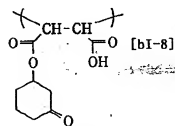
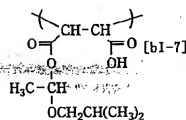
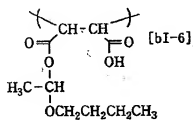
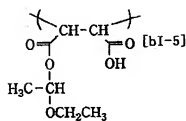
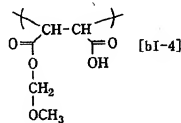
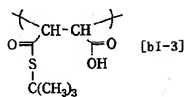
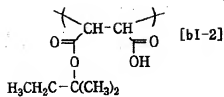
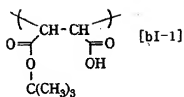
式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、水素原子、アルキル基、置換アル  
 キル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、  
 両者は同一でも異なってもよい。アルキル基として  
 は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル  
 基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ま  
 しくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル  
 基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、  
 水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることがで  
 ける。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ  
 基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のも  
 のを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素  
 原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げること  
 ができる。rは1～10の整数を表す。

【0147】上記一般式(b I)で表される繰返し単  
 位の具体例として次の[b I-1]～[b I-65]  
 が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定される  
 ものではない。

【0148】

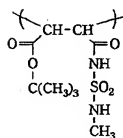
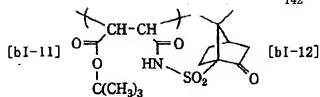
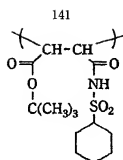
【化76】

139

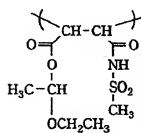


[ 0 1 4 9 ]

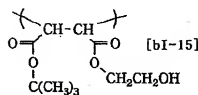
[ 4 7 7 ]



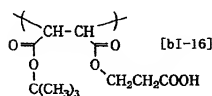
[bI-13]



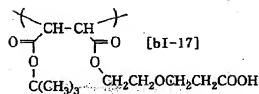
[bI-14]



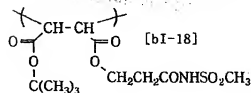
[bI-15]



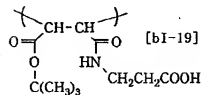
[bI-16]



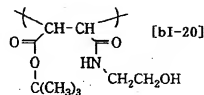
[bI-17]



[bI-18]



[bI-19]



[bI-20]

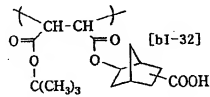
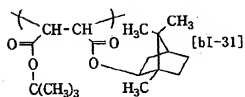
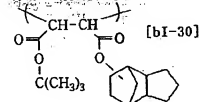
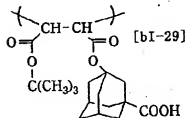
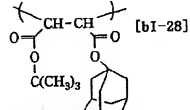
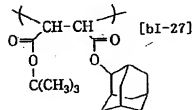
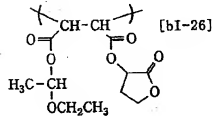
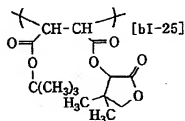
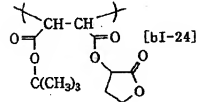
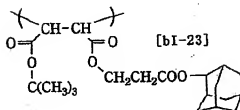
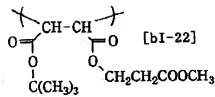
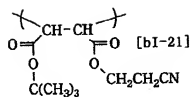
[ 0 1 5 0 ]

[化 7 8]



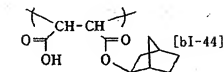
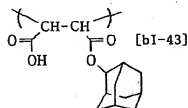
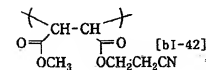
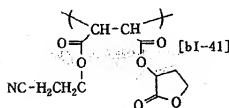
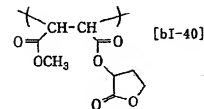
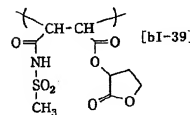
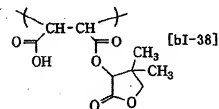
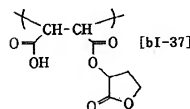
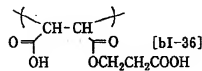
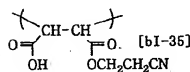
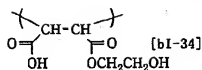
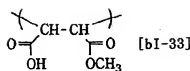
143

144

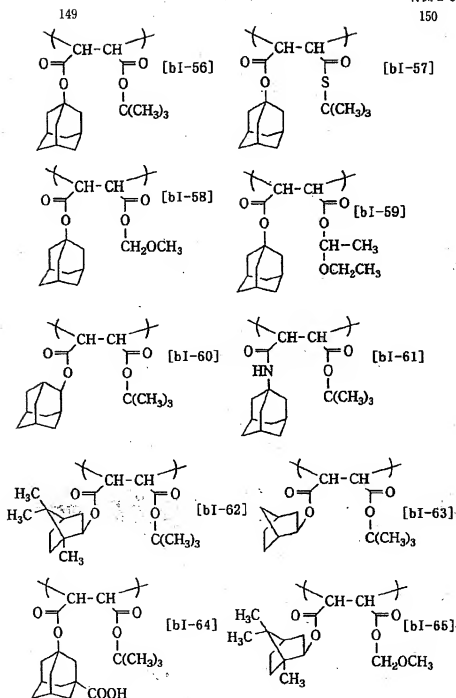


[0151]

[化79]







【0154】上記一般式 (bII) において、 $R_M$ 、 $R_M$  は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有しているもよいアルキル基を表す。Z は、2つの炭素原子 (C-C) とともに、置換基を有しているもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0155】上記  $R_M$ 、 $R_M$  におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、碘素原子等を挙げることができる。上記  $R_M$ 、 $R_M$  におけるアルキル基としては、炭素数 1~10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1~6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。

【0156】上記  $R_M$ 、 $R_M$  のアルキル基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、碘素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1~4 個のものを挙げることができる。アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができる。アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【0157】上記 Z の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有しているもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する原子団であり、中でも有機式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有機式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。形成される脂環式

炭化水素の骨格としては、前記で示した構造が挙げられる。

【0158】上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、上記一般式 (bII-A) あるいは (bII-B) 中の  $R_{10} \sim R_{13}$  を挙げることができる。上記有橋式の脂環式炭化水素を有する繰り返し単位の中でも、上記一般式 (bII-A) あるいは (bII-B) で表される繰り返し単位が更に好ましい。上記一般式 (bII-A) あるいは (bII-B) において、 $R_{10} \sim R_{13}$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$  ( $R$  は置換基を有していてもよいアルキル基、環状炭化水素基又は上記と同様の-Y基を表す)、酸の作用により分解する基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_m$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。 $n$  は0又は1を表す。 $X$  は、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHSO}_2$ 、又は $-\text{NHSO}_2$ 、 $\text{NH}-$ を表す。 $R_m$  は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CN}$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_m$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_m$  ( $R_m$  は前記と同義である。) 又は上記一般式 (bI) におけると同様の-Y基を表す。 $\Delta$  は、単結合または2個の連結基を表す。

【0159】酸分解性樹脂 (b) において、酸分解性基は、上記一般式 (bI) における  $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_m$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_m$  に含まれてもよい。一般式 (bII) のZの置換基として含まれてもよい。酸分解性基の構造としては、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{R}$  で表される。式中、 $R$  としては、 $t$ -ブチル基、 $t$ -アミル基等の3級アルキル基、イソボルニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラン基、トリアルキルシリル基、3-オキシシクロヘキシル基等を挙げることができる。 $X$  は、上記Xと同義である。

【0160】上記  $R_{10} \sim R_{13}$  におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0161】上記  $R_{10} \sim R_{13}$  におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、 $t$ -ブチル基である。

【0162】上記  $R_{10} \sim R_{13}$  における環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘ

キシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロデカニル基等を挙げることができる。上記  $R_{10} \sim R_{13}$  のうち少なくとも2つが結合して形成する環としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の炭素数5~12の環が挙げられる。

【0163】上記  $R_m$  におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。

【0164】上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものが挙げることができる。アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができる。アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【0165】上記Aの2個の連結基としては、上記一般式 (bI) におけるAの2個の連結基と同様に、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられる。上記Aにおけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

—  $\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2)$  —, —

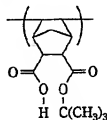
式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 $r$  は1~10の整数を表す。

【0166】酸分解性樹脂 (b) においては、酸の作用により分解する基は、一般式 (bI) で表される繰り返し単位あるいは一般式 (bII) で表される繰り返し単位あるいは後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも

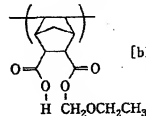
153

も1つの繰り返し単位に含有すればよい。

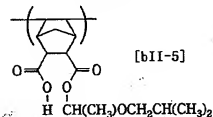
【0167】上記一般式 (bII-A) あるいは一般式 (bII-B) における  $R_{110} \sim R_{113}$  の各種置換基は、上記一般式 (bII) における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団2の置換基ともなるものである。



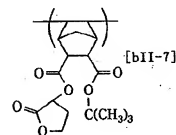
[bII-1]



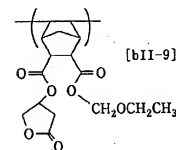
[bII-3]



[bII-5]



[bII-7]



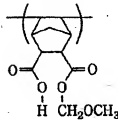
[bII-9]

154

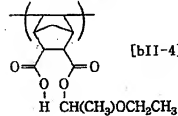
【0168】上記一般式 (bII-A) あるいは一般式 (bII-B) で表される繰り返し単位具体例として次の [bII-1] ~ [bII-166] が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0169】

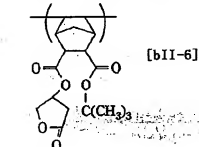
【化82】



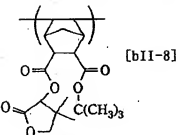
[bII-2]



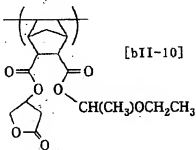
[bII-4]



[bII-6]



[bII-8]

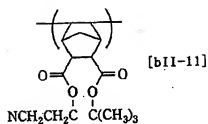


[bII-10]

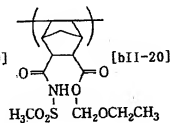
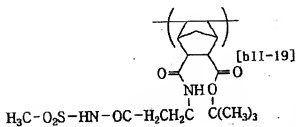
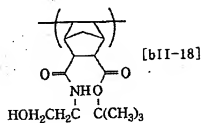
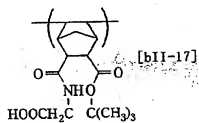
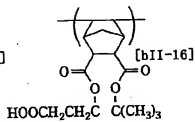
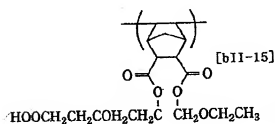
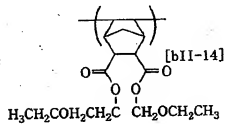
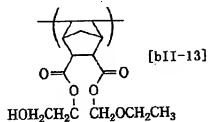
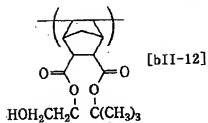
【化83】

【0170】

155



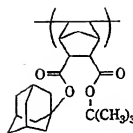
156



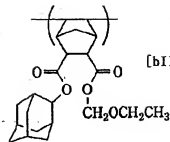
【0171】

【化84】

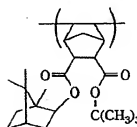
157



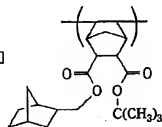
[bII-21]



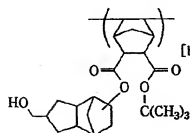
[bII-22]



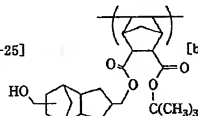
[bII-23]



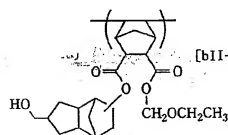
[bII-24]



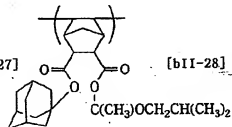
[bII-25]



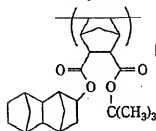
[bII-26]



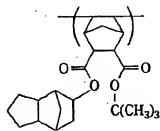
[bII-27]



[bII-28]



[bII-29]



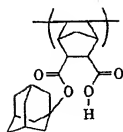
[bII-30]

[0172]

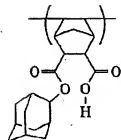
[化85]



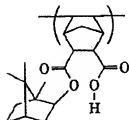
159



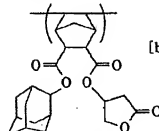
[bII-31]



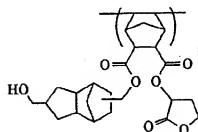
[bII-32]



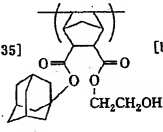
[bII-33]



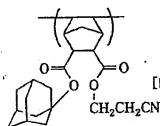
[bII-34]



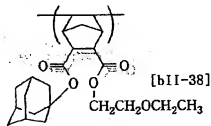
[bII-35]



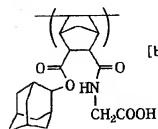
[bII-36]



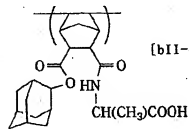
[bII-37]



[bII-38]



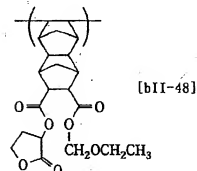
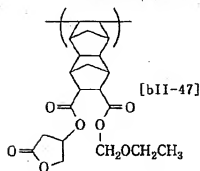
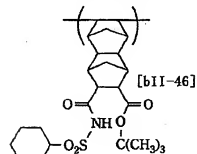
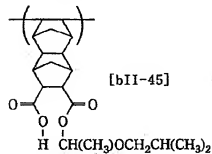
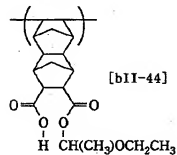
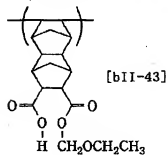
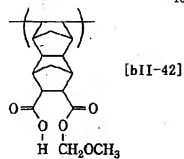
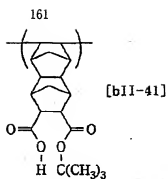
[bII-39]



[bII-40]

[ 0 1 7 3 ]

[ 4 8 6 ]



【0174】

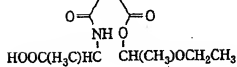
【化87】



165



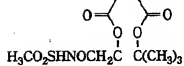
[bII-57]



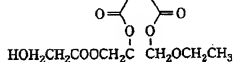
166



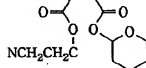
[bII-58]



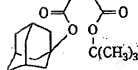
[bII-59]



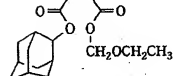
[bII-60]



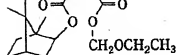
[bII-61]



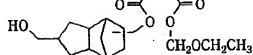
[bII-62]



[bII-63]

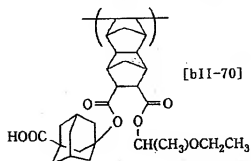
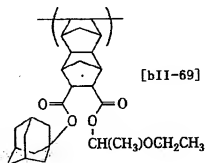
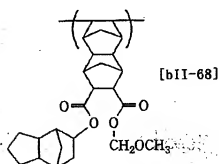
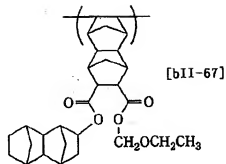
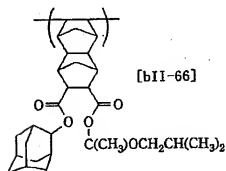
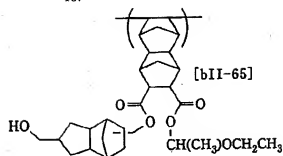


[bII-64]



[0176]

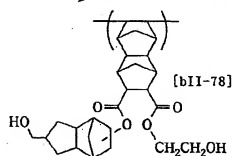
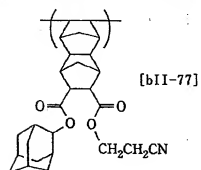
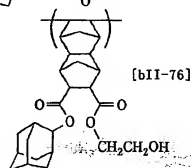
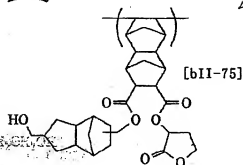
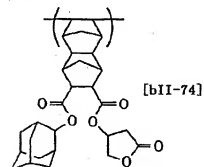
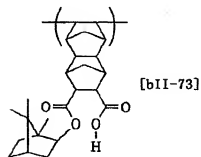
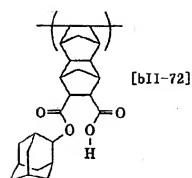
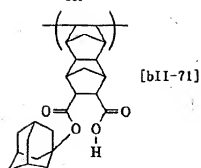
[化89]



【0177】

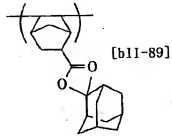
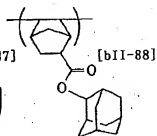
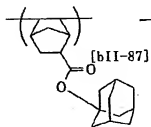
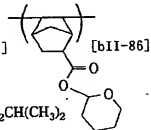
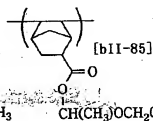
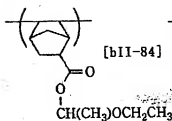
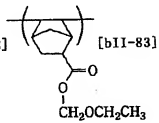
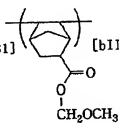
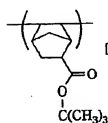
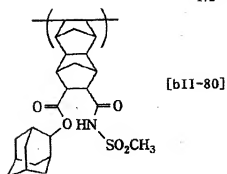
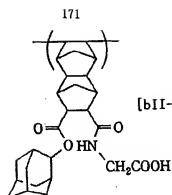
【化90】

169



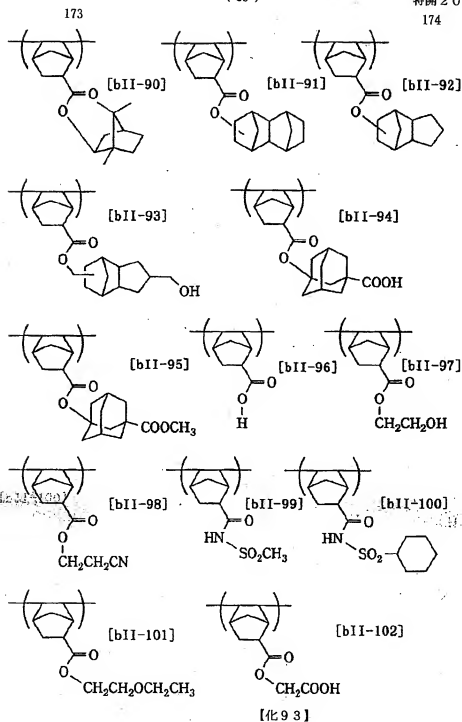
【0178】

【化91】

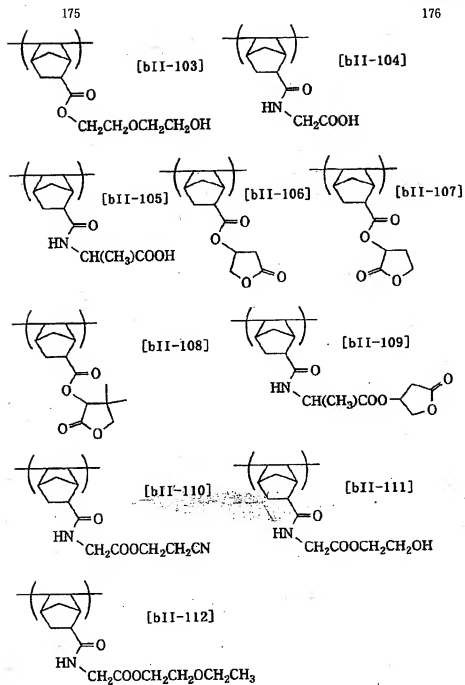


【 0 1 7 9 】

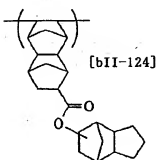
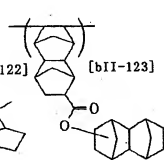
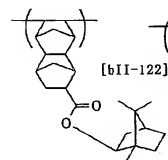
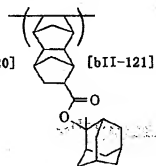
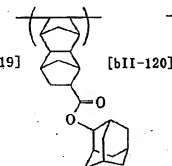
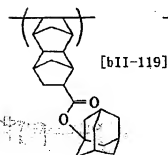
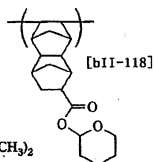
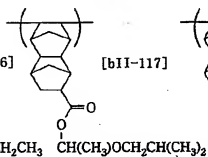
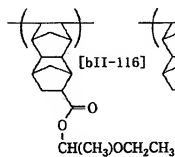
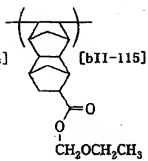
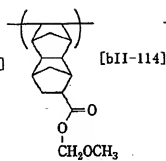
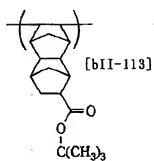
【 4 9 2 】





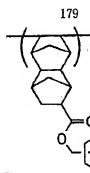


177

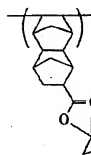


[0182]

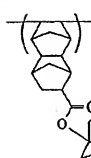
[化95]



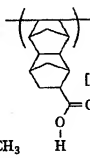
[bII-125]



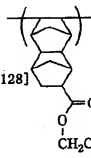
[bII-126]



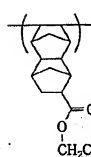
[bII-127]



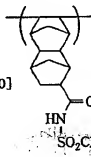
[bII-128]



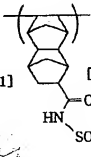
[bII-129]



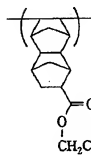
[bII-130]



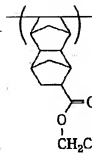
[bII-131]



[bII-132]



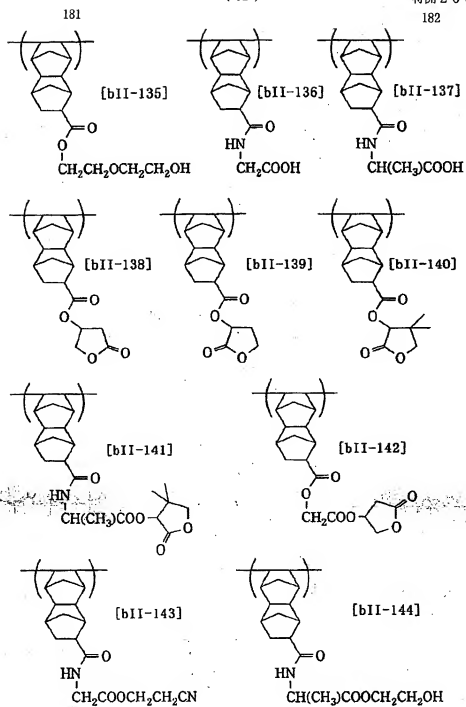
[bII-133]



[bII-134]

【0183】

【化96】



【 0 1 8 4 】

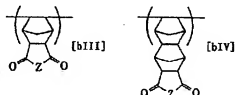
【 1 9 7 】



必要要件である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で、様々な単量体の繰り返し単位を含む共重合体とすることができる。好ましい共重合成分としては、下記一般式 [b I I I] ~ [b I V] で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0187】

【化99】

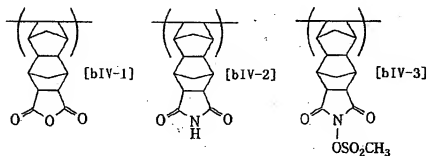
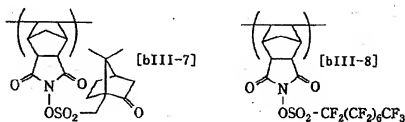
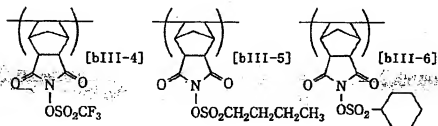
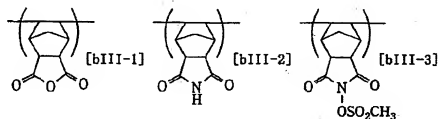


【0188】ここで、Zは酸素原子、-NH-、-N(-R<sub>100</sub>)-、-N(-OSO<sub>2</sub>R<sub>100</sub>)-を表し、R<sub>100</sub>も前記と同様の(置換)アルキル基、(置換)環状炭化水素基を意味を有する。上記一般式 [b I I I] ~ [b I V] で表される繰り返し単位的具体例として次の [b I I I-1] ~ [b I I I-8]、[b I V-1] ~ [b I V-8] が挙げられるが、これらの具体例に限定されるものではない。

【0189】

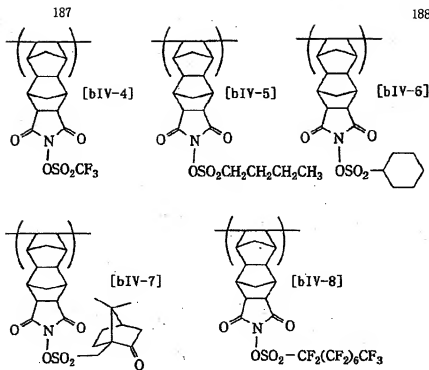
【化100】

10



【0190】

【化101】



【0191】本発明に係る酸分解性樹脂 (b) において、一般式 (b I) で表される繰返し単位及び一般式 (b II) (一般式 (b II-A)、一般式 (b II-B) も含む) で表される繰返し単位の含有量は、所望のレジストのドライエッチング耐性、感度、パターンのクラッキング防止、基板密着性、およびプロファイル、さらには一般的なレジストの必要要件である解像力、耐熱性、等を勘案して適宜設定することができる。一般的に、本発明に係る酸分解性樹脂 (b) における一般式 (b I) で表される繰返し単位又は一般式 (b II) で表される繰返し単位の含有量は、各々、樹脂の全単量体繰返し単位中 30 モル％以上が適当であり、好ましくは 40 モル％以上、更に好ましくは 50 モル％以上である。

【0192】また、本発明に係る酸分解性樹脂 (b) において、上記好ましい共重成分の単量体に基づく繰返し単位の樹脂中の含有量も、所望のジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、一般式 (b I) で表される繰返し単位及び一般式 (b II) で表される繰返し単位を合計した総モル数に対して 99 モル％以下が好ましく、より好ましくは 90 モル％以下、さらに好ましくは 80 モル％以下である。

【0193】また、本発明に係る酸分解性樹脂 (b) においては、酸の作用により分解する基は、一般式 (b I) で表される繰返し単位、一般式 (b II) で表される繰返し単位、更には共重成分の単量体に基づく繰返し単位のいずれに含有されていても差し支えないが、酸の作用により分解する基を含有する繰返し単位の含有量は、樹脂の全単量体繰返し単位中 8～60 モル％が適当であり、好ましくは 10～55 モル％、更に好ましくは 12～50 モル％である。

【0194】本発明に係る酸分解性樹脂 (b) は、一般に、一般式 (b II) で表される繰返し単位に相当する単量体及び無水マレイン酸と、共重成分を用いる場合は該共重成分の単量体とを、重合触媒の存在下で共重合させ、得られた共重合体の無水マレイン酸の繰返し単位を、塩基性あるいは酸性条件下でアルコール類と開環エステル化し、あるいは加水分解し、しかる後生成したカルボン酸部位を所望の置換基に変換することにより合成することができる。

【0195】上記の酸分解性樹脂の他にも、以下のような樹脂も本発明において使用することができる。

・ Journal of Photopolymer Science and Technology Vol. 10, No. 4 (1997), p545～p550 における 5 4 5 頁に記載の共重合体、及び 5 4 7 頁の表 2 に記載の 5 つの共重合体。

・ Journal of Photopolymer Science and Technology Vol. 10, No. 4 (1997), p561～p570 における 5 6 2 頁図 2 に記載のカルボン酸がリマーの部分保護樹脂。

・ Journal of Photopolymer Science and Technology Vol. 10, No. 3 (1997), p511～p520 における 5 1 4 頁図 1 に記載の 4 元共重合体。

・ SPIE, Vol. 3049, (1997), p113～p123 における 1 1 6 頁のスキーム 1 に記載の樹脂 3 a。

【0196】このような酸分解性樹脂は、本発明の効果が有効に得られる範囲内で、更に以下のような単量体を繰返し単位として共重合させることができるが、これらに限定されるものではない。これにより、前記樹脂に要求される性能、特に (1) 塗布溶剤に対する溶解性、(2) 製膜性 (ガラス転移点)、(3) アルカリ現像性、(4) 膜ベリ (粗疎水性、アルカリ可溶性基選別)、(5) 未露光部の基板への密着性、(6) ドライ

エッチング耐性、の微調整が可能となる。このような重合単量体としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物などを挙げることができる。

【0197】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸- $\alpha$ -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2、2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなど）；

【0198】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい。）メタクリレート（例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2、2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）；

【0199】アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、（アルキル基としては炭素原子数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 $\alpha$ -ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基などがある。）N、N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素原子数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、 $\alpha$ -ブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。）N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；

【0200】メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素原子数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、 $\alpha$ -ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエ

チル基、シクロヘキシル基などがある。）N、N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミドなど；

【0201】アリル化合物、例えばアリルエステル類（例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【0202】ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2、2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレンジリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ペンシルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）；

【0203】ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルカプリエート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルプロトキシアセテート、ビニルアセテート、ビニルラクトエート、ビニル- $\beta$ -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレートなど；

【0204】イタコン酸ジアルキル類（例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど）；フマル酸のジアルキルエステル類（例えばジブチルフマルートなど）又はモノアルキルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マイロニトリル等がある。

【0205】その他にも、上記種々の繰り返し単位と重合可能である付加重合性の不飽和化合物であればよい。また、上記更なる重合成分の単量体に基づく繰り返し単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、必須繰り返し単位を合計した総単量数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。

【0206】上記のような酸分解性樹脂の分子量は、重量平均（ $M_w$ ：ボリスチレン標準）で好ましくは1,000～1,000；000、より好ましくは1,500～500,000、更に好ましくは2,000～200,000、より更に好ましくは2,500～100,000の範囲であり、大きい程、耐熱性等が向上する一



方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。本発明において、上記のようない酸分解性樹脂の中でも、上記酸分解性樹脂(a)と酸分解性樹脂(b)が好ましい。これらの酸分解性樹脂を用いることにより、クラッキングの発生の防止が一層効果的になる。

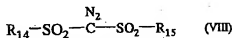
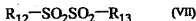
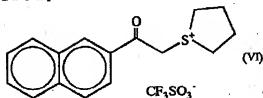
【0207】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、酸分解性樹脂の組成物全体中の添加量は、全レジスト固形分中40～99重量%が好ましく、より好ましくは50～97重量%である。

【0208】次に、本発明のポジ型フォトレジスト組成物における活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)について説明する。光酸発生剤は2つの性質を満たすことが必要である。すなわち、

(1) 露光光に対する透明性(但し、光ブリーチ性がない場合)と、(2)レジスト感度を確保するための十分な光分解性である。しかし、このような矛盾する必要要件を満たす分子設計指針は明確でないのが現状であるが、例えば次のような例を挙げることができる。すなわち、特開平7-25846号公報、特開平7-28237号公報、特開平7-92675号公報、特開平8-27102号公報に記載の2-オキシシクロヘキシル基を有する脂肪族アルキルスルフォニウム塩類、および、N-ヒドロキシスチレンイミドスルフォネート類などを挙げることができる。特許文献1: Jpn. J. Appl. Polym. Sci. Technol., Vol. 7, No. 3, p. 423 (1994)等に記載があり、下記一般式(VI)で示すことができるスルフォニウム塩、下記一般式(VII)で示すことができるジスルフォニウム、下記一般式(VIII)で表される化合物などを挙げることができる。

【0209】

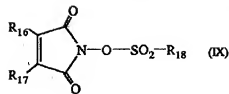
【化102】



【0210】ここで、 $R_{10} \sim R_{15}$ は各々アルキル基、環状アルキル基を表す。これらは互いに同じでも異なってもよい。また、下記一般式(IX)で示されるN-ヒドロキシマレインイミドスルフォネート類も好適である。

【0211】

【化103】



【0212】ここで $R_{16}$ 、 $R_{17}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子、炭素数1～6個のアルキル基またはシクロアルキル基を表す。 $R_{16}$ と $R_{17}$ とがアルキル基を介して結合し、環を形成していてもよい。 $R_{18}$ は、アルキル基、ペルフルオロアルキル基、シクロアルキル基または樟腦置換体を表す。このようなN-ヒドロキシマレインイミドスルフォネート類は光感度の点で特に好ましい。

【0213】上記一般式(IX)における $R_{16}$ 、 $R_{17}$ における炭素数1～6個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基を挙げることができる。中でも好ましいのはメチル基、エチル基、プロピル基であり、メチル基、エチル基が更に好ましい。炭素数6個以下のシクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を挙げることができる。好ましくはシクロペンチル基、シクロヘキシル基である。 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ がアルキレン鎖または環を形成する場合としては、例えばシクロヘキシル基、トリフルオロメチル基、トリシクロデカニル基を形成する場合などを挙げることができる。

【0214】 $R_{18}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基を初めとする直鎖状の炭素数1～20個のアルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基を初めとする分岐した炭素数1～20個のアルキル基を挙げることができる。好ましくは炭素数1～16個の直鎖あるいは分岐したアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数4～15個の直鎖あるいは分岐したアルキル基である。ペルフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基を初めとする直鎖の炭素数1～20個のペルフルオロアルキル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ノナフルオロtert-ブチル基を初めとする分岐した炭素数1～20個のペルフルオロアルキル基を挙げることができる。好ましくは炭素数1～16個の直鎖あるいは分岐したペルフルオロアルキル基である。環状のアルキル基としてはシクロペンチル基、シクロヘキシル基の様な単環状の環状のアルキル基、デカリン基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基のような複数環状のアルキル基を挙げることができる。

【0215】このような光酸発生剤の組成物中の添加量は、ポジ型フォトレジスト組成物の全固形分中、0.1～20重量%が好ましく、より好ましくは0.5～15

重量%、更に好ましくは1~10重量%である。

【0216】本発明のポジ型フォトリソ組成物には、上記のような光酸発生剤以外にも、以下のような光酸発生剤を併用してもよい。

【0217】以下のような併用可能な光酸発生剤の組成物中の添加量は、ポジ型フォトリソ組成物全体の固形分中で2重量%以下であり、更に好ましくは1重量%以下がよい。たとえば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974). T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特開平3-140,140号等に記載のアモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984). C. S. Wen et al, Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977). Chem. & Eng. News, 28, p31 (1988)。欧州特許第104,143号、同第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)。J. V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)。W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)。J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)。J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14 (5), 1141 (1981)。J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)。欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)。J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979) 等に記載のセレンニウム塩、C. S. Wen et al, Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13 (4), 26 (1986)。T. P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007 (1980)。D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19 (12), 377 (1986)。特開平2-161445号等に記載の有機金/有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753 (1987)。E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985)。Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987)。B. Amit et al, Tetrahe-

dron Lett., (24) 2205 (1973)。D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571 (1965)。P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975)。M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975)。J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988)。S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11 (4), 191 (1985)。H. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988)。P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532 (1972)。S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799 (1985)。E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6), F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988)。欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,774号、同388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のオニトロン型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35 (8), G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13 (4), W. J. Mijls et al, Coating Technol., 55 (697), 45 (1983)。Akzo H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37 (3), 欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルホネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン酸化合物を導出することができる。

【0218】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586 (1982)。S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30 (5), 218 (1986)。S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625 (1988)。Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972)。J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)。米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-692663号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

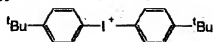
【0219】さらに V. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)。A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)。D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)。米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0220】上記併用可能な活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものを以下に例示する。

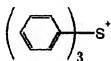
【0221】

【化104】

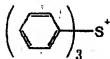
195



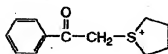
(PAG1)



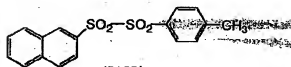
(PAG2)



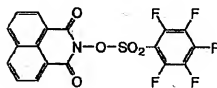
(PAG3)



(PAG4)



(PAG5)



(PAG6)

【0222】ポジ型フォトレジスト組成物には系のアルカリ溶解性を向上させる目的や、系のガラス転移温度を調節し、膜がもろくなったり、耐熱性が劣化したりすることを防ぐ目的で適当なアルカリ可溶性の低分子化合物を添加してもよい。このアルカリ可溶性低分子化合物としては、ジアルキルスルホンアミド化合物やジアルキルスルフォニルイミド ( $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-$ ) 化合物、ジアルキルスルフォニルイミド ( $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-$ ) 化合物などの分子内に酸性基を含有する化合物を挙げることができる。このアルカリ可溶性の低分子化合物の含有量は、上記バインダー樹脂に対して、40重量%以下が好ましく、より好ましくは30重量%以下であり、更に好ましくは25重量%以下である。

【0223】本発明のポジ型感光性組成物には、必要に

応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0224】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレンジクロライドモノメチルエーテル、エチレンジクロライドモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレンジクロライドモノエチルエーテルアセテート、プロピレンジクロライドモノエチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳

40

50

酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0225】上記の中でも、好ましい溶媒としては2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0226】上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンソルビトールエーテル、ポリオキシエチレンステアリエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニコルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレオレート、ソルビタントリオレオレート、ソルビタートリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレオレート、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エトツブEF301、EF303、EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、F173（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシリコンポリマー-KP341（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリブローN-0.75、N-0.95（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0227】本発明のこのようなポリジメチルシリコン組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.4～1.5μmが好ましい。上記感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザ（248nm）、ArFエキシマレーザ（193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザ（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0228】本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0229】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

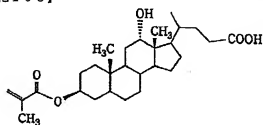
（合成例）

（1）繰返し単位〔a37〕に対応する単量体aの合成  
2Lの3つ口フラスコにデオキシコール酸75gとジメチルホルムアミド1Lを仕込み、室温下攪拌、溶解させた。これにトリエチルアミン19.2gを加え、さらにエトキシメチルクロリドを滴下しながら加えた。滴下終了後3時間攪拌し、反応を終了させた。反応終了後溶媒を減圧留去した後、酢酸エチル/水系で抽出した。得られた酢酸エチル溶液を脱水処理後再度濃縮し、デオキシコール酸のエトキシメチル保護体70gを得た。得られた保護体を再度THF2Lに溶解し、3Lの3つ口フラスコに、トリフェニルホスフィン100gとともに添加した。さらにメタクリル酸33gを添加した後、ジエチルソルビカルボキシレート66gを滴下した。滴下終了後そのまま16時間攪拌した。得られた反応混合液を濃縮し、酢酸エチル/重曹水で抽出した酢酸エチル層を濃縮、再度アセトンに溶解し、塩酸水を加え加水分解した。反応終了後、反応液を中和、濃縮し、これを

シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製、目的物である下記構造の単量体a 4.5 gを得た。

【0230】

【化105】

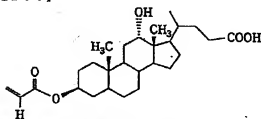


【0231】(2) 繰り返し単位【a 48】に対応する単量体bの合成

メタクリル酸の代わりにアクリル酸を用いて、上記合成例(1)と同様の方法で下記構造の単量体bを合成した。

【0232】

【化106】



【0233】(1) 樹脂Aの合成

単量体b 2.5 g、単量体bのシアノエチルエステル1.0 g、t-ブチルアクリレート3 g、和光純薬社製V-601 0.8 g、チオエタノール0.2 gをN、N-ジメチルアセトアミド60 gに溶解し、これを75℃、窒素雰囲気下、N、N-ジメチルアセトアミド5 g入りの反応容器に3時間かけて滴下した。滴下終了後そのまま3時間攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、蒸留水2 Lに晶析した。析出した白色の粉体を濾取し、樹脂A 1.3 gを回収した。得られた樹脂Aの重量平均分子量をGPCを用いて、標準ポリスチレン換算で求めたところ17,200であった。

【0234】(2) 樹脂Bの合成

単量体b 1.8 g、単量体bのシアノエチルエステル1.0 g、t-ブチルアクリレート3.1 g、和光純薬社製V-601 0.8 g、チオエタノール0.2 gをN、N-ジメチルアセトアミド60 gに溶解し、これを75℃、窒素雰囲気下、N、N-ジメチルアセトアミド5 g入りの反応容器に3時間かけて滴下した。滴下終了後そのまま3時間攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、蒸留水2 Lに晶析した。析出した白色の粉体を濾取し、樹脂B 1.4 gを回収した。得られた樹脂Bの重量平均分子量をGPCを用いて、標準ポリスチレン換算で求めたところ1.1,300であった。

【0235】(3) 樹脂Cの合成

単量体b 1.8 g、単量体bのヒドロキシエチルアミド

1.0 g、t-ブチルアクリレート3.1 g、和光純薬社製V-601 0.8 g、チオエタノール0.2 gをN、N-ジメチルアセトアミド60 gに溶解し、これを60℃、窒素雰囲気下、THF 5 g入りの反応容器に3時間かけて滴下した。滴下終了後そのまま3時間攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、蒸留水2 Lに晶析した。析出した白色の粉体を濾取し、樹脂C 1.3 gを回収した。得られた樹脂Cの重量平均分子量をGPCを用いて、標準ポリスチレン換算で求めたところ10,700であった。

【0236】(4) 樹脂Dの合成

単量体b 1.8 g、単量体bのヒドロキシエチルアミド1.0 g、t-ブチルアクリレート3.0 g、和光純薬社製V-601 1.2 gをN、N-ジメチルアセトアミド60 gに溶解し、これを75℃、窒素雰囲気下、N、N-ジメチルアセトアミド5 g入りの反応容器に3時間かけて滴下した。滴下終了後そのまま1時間攪拌した。その後、2-ブチルアクリレート0.6 gを添加し、更に2時間攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、蒸留水2 Lに晶析した。析出した白色の粉体を濾取し、樹脂D 1.4 gを回収した。得られた樹脂Dの重量平均分子量をGPCを用いて、標準ポリスチレン換算で求めたところ16,700であった。

【0237】(5) 樹脂Eの合成

特開平10-55069号公報の段落(0050)の合成例1における重合開始剤(4,4-アゾビス(4-シアノ吉草酸))の代わりにジメチルアゾビス(2-メチルプロピオネート)を用いた以外は、特開平10-55069号公報の合成例1と同様の方法で樹脂Eの合成を行った。得られた樹脂Eの重量平均分子量をGPCを用いて、標準ポリスチレン換算で求めたところ15,700であった。

【0238】[実施例1~5]上記合成例で合成した各樹脂をそれぞれ1.2 gと、トリフェニルメチルエーテル0.25 gを配合し、固形分1.4重量%の割合でプロピレングリコールモノエチルエーテルアセートに溶解した後、0.1 μmのミクロフィルターで濾過、ボジ型フォトリソスト組成物溶液を調製した。

【0239】[比較例1]上記実施例1の樹脂の代わりに、特開平10-55069号公報の段落(0050)の合成例1に示されるポリマー、樹脂(A-1)を合成し用いた以外は、実施例1と同様にしてボジ型フォトリソスト組成物溶液を調製した。

【0240】[評価試験]得られたボジ型フォトリソスト組成物溶液をスピンコートを利用してシリコンウエハー上に塗布し、120℃で90秒間乾燥、約0.5 μmのボジ型フォトリソスト膜を作成し、それにArFエキシマレーザ(193 nm)で露光した。露光後の加熱処理を130℃で90秒間行い、2.3%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水で

リンスし、レジストパターンプロファイルを得た。

【0241】〔解像度〕：0.35  $\mu$ m のマスクパターンを再現する露光量での限界解像力をもって定義した。

〔組成物溶液の保存安定性〕：調製したポジ型フォトレジスト組成物溶液（塗液）を 4℃ で 1 週間放置した後、リオン社製、パーティクルカウンターにてパーティクル数をカウントした。上記評価結果を表 1 に示す。

【0242】

【表 1】

表 1

	樹 脂	解像度	保存安定性
実施例 1	A	0.18	< 5
実施例 2	B	0.18	< 5
実施例 3	C	0.19	< 5
実施例 4	D	0.19	< 5
実施例 5	E	0.22	20
比較例 1	A-1	0.35	3000

【0243】表 1 の結果から明らかなように、本発明に係わる樹脂を使用した遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物は、それぞれ満足すべき結果を得たが、比較例のポジ型フォトレジスト組成物は組成物溶液の保存安定性において不満足なものであった。

【0244】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の樹脂を用いたポジ型フォトレジスト組成物は、特に 170nm ~ 220nm という波長領域の光に対して十分好適であり、高感度、高解像度で、良好なレジストパターンプロファイルが得られ、かつ組成物溶液の保存安定性を向上させることが可能となり、極めて高い実用性を有するものである。

フロントページの続き

特許請求の範囲（参考）. 2H025 AA01 AA02 AA03 AA11 AB16  
AC04 AC08 AD03 BE00 BE10

CB41 CB43 CB45

4J002 BF011 BG041 BG071 BG131

BH021 BK001 EV216 EV236

EV296 GP03

4J038 CG141 CH071 EA011 GA03

GA09 GA13 KA04 PA17 PB09

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**